الجماهيرية العربية الليبية الشعبية الاشتراكية العظمى

أسس الكيمياء العضوية

Foundations of Organic Chemistry

وائل غالب محمد وليد محمد السعيطي

مراجعة علمية

أ . د ـ محمد نزار إبراهيم

أ ـ غيث الدرسي

مراجعة عامة / مكتب التخطيط والتوجيه التربوي ـ بنغازي

أ ـ أحمد الشريف علي الدرسي

الطبعة الأولى - 2008

Cover Designer : *Ahmed Arafa* ***0927099651***

Interior Designer : *Wail G. ParPrasAkys*

ISBN 978-9959-1-0309-3 ردمك

ISBN 978-9959-1-0310-9 ردمك

الوكالة الليبية للترقيم الدولي الموحد

دار الكتب الوطنية

بنغازي – ليبيا

هاتف : 9096379 – 9090509

بريد مصور : 9097073

البريد الإلكتروني : nat_Lib_Libya@hotmail.Com

إهداء

إلى روح أختي وأبنها الغالي خالد

المحتويات

الفصل الخامس / الأحماض الكربوكسيلية

الفصل السادس / مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

الفصل السابع / الأمينات ومشتقاتها

مقدمة

انطلاقاً من الحرص على توفير كتب دراسية للكيمياء العضوية تيسر لكل من يقرؤه من طلابنا الفهم والاستيعاب لطبيعة وخواص المواد العضوية أخذين في الاعتبار ما لمسناه من نقاط تمثل عائق لدى طلابنا من خلال تجربتنا في مجال التدريس وتكون عون لهم في دراستهم ، وقد سعينا جاهدين على توفير المواضيع الأساسية التي تجعل الكتاب قاعدة لدراسة المقررات المتقدمة في الكيمياء العضوية حيث اعتمدنا على العديد من المصادر المتنوعة والرائدة في هذا المجال و التي أوردناها في آخر الكتاب لتجعل مواضيع كتابنا هذا أكثر شمولية وموضعية في تغطية فصوله .

ولقد استهلينا كتابنا هذا بفصل منوع في الكيمياء العضوية حيث يهتم بدراسة أنواع الروابط الكيميائية وكيفية تكوينها وأهم ما يترتب عليها من خواص كيميائية وفيزيائية على الجزيئات ، وكذلك يناقش التهجين ونظرية تنافر الأزواج الإلكترونية وتأثيرها على شكل الجزيئات ، و يناقش بعض الظواهر الفيزيائية الهامة مثل العزم القطبي والترابط الجزيئي التي تؤثر على الجزيئات العضوية .

وابتداءً من الفصل الثاني تم استعراض المركبات العضوية حسب المجاميع الوظيفية حيث تم التعرف على كل صنف والتطرق إلى مصادرها وطرق تحضيرها ثم الخواص الفيزيائية والكيميائية ، وزودنا كل فصل بالعديد من الأمثلة والأسئلة المحلولة لتساعد على فهم وترسيخ المعلومات ، وأنهينا كل فصل بأسئلة تمكن الطلاب من اختبار فهمهم لمحتويات الفصل .

كما اتبعنا في كتابنا هذا أسلوب ربط المواضيع ذات العلاقة ببعضها البعض من خلال الإشارة لرقم الصفحات المكملة والمرتبطة بأي عنصر من عناصر الكتاب .

و لا يفوتنا أن نؤكد على أن هدفنا من وراء محتويات كتابنا هذا هو مساعدة طلابنا في الجماهيرية العظمى والوطن العربي على الاستيعاب والفهم والحصول على القاعدة الأساسية للكيمياء العضوية .

وفي ختام مقدمتنا نثمن عالياً الجهود المبذولة والتوجيهات والإرشادات والمراجعة العلمية لمحتويات الكتاب من قبل كل من الأستاذ / **غيث الدرسي** والدكتور / **محمد نزار إبراهيم** من قسم الكيمياء بجامعة قاريونس ونتوجه لهما بالشكر والتقدير والاعتزاز والعرفان لكل ما قدموه لنا من تشجيع لإظهار كتابنا لحيز الوجود.

كما نتوجه بالتقدير للأستاذ / **وليد بكري** والأستاذ / **شريف كامل** والمهندس / **محمد عبد الحميد الشريف** لما قدموه لنا من عون وأراء وتنسيق ساهمت في إظهار كتابنا هذا بالصورة التي بين أيديكم .

المؤلفون

الترابط وخواص الجزيئات
Bonding and Molecular Properties

منذ بلايين السنين والشمس تحمل للأرض يوميا كميات كبيرة من الطاقة التي تستعملها النباتات الخضراء في تحويل غاز ثاني أوكسيد الكربون إلى مواد بنائية وإلى سليلوز في عملية تعرف بعملية البناء الضوئي photosynthesis والتي ينتج عنها غاز الأكسجين وتجمع عدد لا حصر له من ذرات الكربون في النباتات حيث يتغذى عليها الحيوان فيصبح الكربون المصدر الحيوي لوجودها ، كذلك تستعمل الأكسجين في عملية التنفس لذا أطلق على الكربون اسم " عنصر الحضارة " لأنه العنصر الأساسي للحياة على الأرض .
بناءا على ما تقدم أصبح للكربون مكانة خاصة في علم الكيمياء حيث تهتم الكيمياء العضوية بدراسة المركبات التي تحتوي على عنصر الكربون ، وتهتم الكيمياء الحيوية بدراسة المواد الكيميائية والعمليات الحيوية (عمليات الحياة) على الأرض والمعتمدة على عنصر الكربون .
تعتبر الكيمياء العضوية مادة الحياة على الأرض فهي المكون الأساسي للبروتينات والدهون والفيتامينات والكربوهيدرات والهرمونات والسليلوز والمضادات الحيوية والأنزيمات والفحم الحجري والنفط ومشتقاته ولقد ميز الكيميائي السويدي بيرج مان Torbern Bergman سنة 1770م بين المواد غير العضوية التي على هيئة صخور أو تربة وبين المركبات العضوية التي تكونت خلال نشأة الأرض والحيوانات ولقد تم التعرف على المركبات العضوية أول مرة في الخلية الحية سنة 1808م عن طريق الكيميائي السويدي برزيليوس J.J.Berzelius ، وسميت بالعضوية نسبة للمصدر القديم للمركبات العضوية وهو أنسجة الكائنات الحية Organisms
عرفت الكيمياء العضوية حديثا على أنها كيمياء مركبات الكربون وأن أهم ما تقدمه هو تحديد التركيب البنائي وكيفية اصطناع المركبات العضوية ودراسة ميكانيكية التفاعل .

نظرية القوة الحيوية Vital force theory : ظهرت هذه النظرية بناءا على الاعتقاد السائد قديما بأن المصدر الوحيد للمركبات العضوية هو الكائن الحي ولا يمكن تصنيعها في المعمل وتنص على **إن هناك قوة حيوية داخل أنسجة الكائنات الحية تعمل على تخليق المركبات العضوية داخلها .**

لقد تم هدم هذه النظرية والتخلي عنها عندما تمكن العالم الألماني فوهلر Friedrich Wohler سنة 1828م من تحضير مادة اليوريا Urea (صـ254ـ) ـ وهي إحدى مكونات البول ـ بتسخين مادة غير عضوية هي سيانات الأمونيوم Ammonium Cyanate

$$\overset{+}{N}H_4\ CN\overset{-}{O} \xrightarrow{\Delta} H_2NCONH_2$$

بعد تحضير اليوريا تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية في المعمل حيث تمكن العالم هيرمان كولبي Herman Kolbe من تحضير حمض الخليك وكذلك استطاع العالم مارسيلين بيرثيلو Marcelin Berthelot تحضير غازي الميثان والأستلين ثم أدرك الكيميائيون بعد ذلك إمكانية تحضير المواد العضوية في المعمل وبالتالي فقدت نظرية القوة الحيوية أهميتها .

مقارنـة المركبـات العضوية بالمركبـات غيـر العضوية : يوضـح الجـدول التـالي أهـم الـصفات التـي ميـزت المركبات العضوية عن المركبات غير العضوية

	المركبات العضوية	**المركبات غير العضوية**
- درجة الانصهار	- منخفضة لمعظمها .	- مرتفعة لمعظمها .
- الاشتعال	- قابلة للاشتعال .	- غير قابلة للاشتعال .
- الرائحة	- لمعظمها رائحة مميزة .	- القليل منها له رائحة .
- التأين	- لا تتأين (روابط تساهمية) .	- قابلة للتأين (روابط أيونية) .
- سرعة التفاعل	- بطيئة .	- سريعة .
- نواتج التفاعلات	- ينتج خليط من النواتج غالبا.	- عادة يتكون ناتج واحد .
- البلمرة (ص110)	- لها المقدرة على البلمرة .	- غير قابلة للبلمرة .
- التشكل (ص47)	- تتميز بخاصية التشكل .	- لا توجد فيها هذه الخاصية .
- توصيل الكهرباء	- ضعيفة أو لا توصل .	- جيدة التوصيل للكهرباء .

النظرية الذرية Atomic theory : كان مفهوم الذرة قبل سنة 1800م أمر يعتمد على التخمين حتى سنة 1808م عندما قام العالم جون دالتون John Dalton بوضع تفسير مختلف عن القوانين الكيميائية المعروفة سميت بالنظرية الذرية يتلخص في ما يلي :-

1. يسمى أصغر جزء في العنصر المفرد **بالذرة** Atom وهي تحمل بعض خواص العنصر الكيميائية ويعرف **العنصر** Element على أنه الوحدة البنائية الأساسية لجميع المواد الحية وغير الحية .
2. اختلاف ذرات العناصر يؤدي إلى اختلاف خواصها .
3. عند اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات فأنها تتحد بنسب وزنيه بسيطة مثل 1:1 , 2:1 , 3:1 , 3:2
4. في التفاعلات الكيميائية التي تتجمع فيها الذرات لتكوين المركبات أو التي تتفكك فيها المركبات لا يحدث أي تغيير في طبيعة الذرات .

التركيب الذري Atomic structure **:** تحتوي الذرة على عدة دقائق أولية Particles تبلغ 30 تقريبا من الدقائق التي تم اكتشافها أوافتراض وجودها ومن أهم هذه الدقائق البروتونات Protons والنيوترونات Neutrons والإلكترونات Electrons

النواة Nucleus : تقع في مركز الذرة وتحتوي على البروتونات p (موجبة الشحنة) والنيوترونات n (متعادلة الشحنة) وتمثل النواة كل كتلة الذرة تقريبا في حين تمثل جزء بسيط من حجم الذرة ويدور حول

النواة الإلكترونات e (سالبة الشحنة) في مستويات ثابتة بسبب تساوي قوة الطرد المركزي مع قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات .

العدد الذري (Z) Atomic number : هو عدد البروتونات في النواة ويساوي عدد الإلكترونات التي تدور حولها ويكتب أسفل رمز العنصر $Z = p = e$

الوزن الذري (A) Atomic weight : هو مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة ويساوي تقريبا رقم الكتلة Mass number الذي يكتب أعلى رمز العنصر $A = p + n$

1-1 ما هو عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في الذرات التالية : ${}^{19}_{9}F$ ${}^{12}_{6}C$ ${}^{16}_{8}O$ ؟

ذرة الأكسجين : العدد الذري = عدد الإلكترونات = عدد البروتونات = 8

عدد النيوترونات = الوزن الذري – عدد البروتونات = 16 – 8 = 8 بروتون .

ذرة الكربون : عدد النيترونات = 12 – 6 = 6 نيترون .

ذرة الفلور : عدد النيوترونات = 19 – 9 = 10 نيترون .

ميكانيكا الكم Quantum mechanics : ظهرت هذه النظرية سنة 1926م في مجال الذرات والجزيئات حيث عرفت باسم " الميكانيكا الموجية Wave mechanics " للعالم شرودنجر Schrodinger وعرفت أيضا باسم " ميكانيكا الكم للعالم هينزبرج W. Heisenberg " وهي عبارة عن علم رياضي بصورة رئيسية إلا أن كثير من نتائجها أساسية لفهم الروابط في الجزيئات وخاصا الارتباط التساهمي بين الذرات .
تصف ميكانيكا الكم حركة الإلكترون باستخدام تعابير تدل على طبيعة الموجة اعتمادا على ما قدمه العالم ديبروجلي Lauis De Broglle سنة 1923م بأن للإلكترون طبيعة الدقائق والأمواج حيث وضع تعبيرا رياضيا للطاقة الكلية لذرة الهيدروجين فأستنتج معادلة موجية أدى حلها إلى عدة حلول سميت دوال موجية وتمثل كل قيمة للدالة الموجية حالة مختلفة للإلكترون وهي عبارة عن مستوى فرعي يمكن أن يحتله إلكترون أو إلكترونين ولقد أمكن من المعادلة الموجية حساب الطاقة الخاصة لكل حالة إلكترونية ومعرفة احتمال وجود إلكترون في نطاق معين من مستوى فرعي .

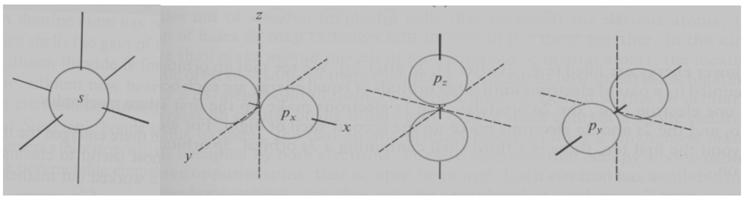
الأفلاك الذرية Atomic orbital's : إن مربع الدالة الموجية يمكن أن يعطي معنى فيزيائي دقيق يعبر عن احتمال وجود الإلكترون في موقع معين من الفراغ بحيث كلما كانت قيمة مربع الدالة الموجية كبيرا في وحدة الحجم من الفراغ كان احتمال وجود الإلكترون في ذلك الحجم كبيرا وتكون الكثافة الإلكترونية عالية ولقد ساهمت الأفلاك الذرية في توضيح كيفية اتحاد الذرات لتكوين الجزيئات .

أشكال الأفلاك Orbital's shapes : الفلك الذري هو منطقة من الفراغ حول النواة التي يكون فيها احتمال وجود الإلكترون أكبر ما يمكن وتسمى بالسحابة الإلكترونية Electron cloud

تقسم الأغلفة الرئيسية إلى أفلاك فرعية تساوي رقم الغلاف الرئيسي ويعبر عنها بالرموز (f , d , p , s) وتدل هذه الأفلاك الفرعية لأغلفة الطاقة على أشكال المسارات التي تتبعها الإلكترونات أثناء دورانها حول النواة .

طاقة الإلكترونات Energy of electrons : للإلكترونات طاقة معينه يمكن الدلالة عليها بما يلي :-

1. مستوى الطاقة الرئيسي [رقم الكم] وهو مستوى يتعلق بحجم المنطقة التي يشغلها الإلكترون .
2. مستوى الطاقة الفرعي يتعلق بشكل الفلك .
3. إن كل فلك لـه عدد من الأفلاك الفرعيـة sub orbital متساوية في الطاقة تقريبا وتختلف في أوضاعها في الفراغ ماعدا الفلك s الكروي الشكل .
4. للإلكترونات حركة مغزلية نتيجة لدورانها حول نفسها والشكل التالي يوضح أشكال الفلكين p , s حيث تكون أفلاك s كروية الشكل وأفلاك p على شكل كرتان توشكان على التلامس .

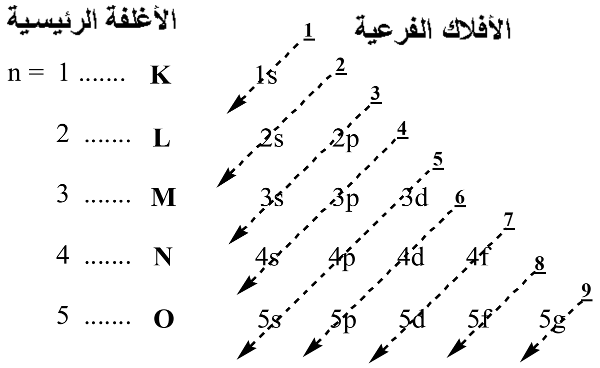


نوع الفلك الفرعي	s	p	d	f
أقصى عدد للإلكترونات يحتويه	2	6	10	14
عدد الأفلاك الفرعية	1	3	5	7

5. في الفلك p لا توجد فرصة لوجود الإلكترون في منطقة النواة وتسمى هنا النواة " بمنطقة فراغ "
6. كلما أبتعد الإلكترون عن النواة كلما ازدادت طاقته .
7. لا يتسع الفلك s وكل فلك فرعي لأكثر من إلكترونين .

التوزيع الإلكتروني Electron configuration : إن التوزيع الإلكتروني للعناصر يعطينا انطباع على طبيعة العنصر وتكافؤه ونوع الروابط التي يمكن أن يكونها ويتم توزيع الإلكترونات حول النواة في الأفلاك الفرعية وفقا للمبادئ التالية :-

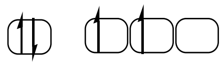
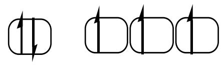
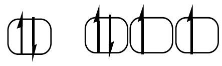
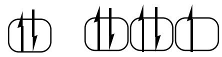
مبدأ أوف باو Aufbau principle : يعرف بمبدأ البناء التصاعدي Building up حيث يتم توزيع الإلكترونات في الأفلاك على حسب التسلسل في الطاقة أي الأقل فالأعلى وهكذا ويتم ذلك بتتبع الأسهم في الشكل التالي :-



مبدأ باولي للاستثناء Pauli exclusion principle **:** إن كل فلك يحتوي على إلكترونين يدوران حول النواة ويدوران حول نفسيهما في اتجاهين متضادين وذلك للتغلب على قوة التنافر بينهما ويمثل كل واحد منهم بسهم عكس الأخر ⇅

قاعدة هوند Hund's rule **:** يشترط التوزيع الفردي للإلكترونات في الأفلاك الفرعية أولا ثم التوزيع المزدوج و تنص على **إن التوزيع الإلكتروني الأكثر استقرارا في الأفلاك الفرعية هو ذلك التوزيع الذي تكون فيه الإلكترونات متواجدة بشكل مفرد أكبر ما يمكن .**

2-1 **ما هو التوزيع الإلكتروني للعناصر التالية في الأغلفة الرئيسية والفرعية موضحا الإلكترونات في غلاف التكافؤ ؟** $_{9}F$, $_{8}O$, $_{7}N$, $_{6}C$

ذرة العنصر	التوزيع الإلكتروني في الأغلفة الفرعية	غلاف التكافؤ	أفلاك التكافؤ
$_{6}C$	$1s^2\ 2s^22p^2$	$2s^22p^2$	
$_{7}N$	$1s^2\ 2s^22p^3$	$2s^22p^3$	
$_{8}O$	$1s^2\ 2s^22p^4$	$2s^22p^4$	
$_{9}F$	$1s^2\ 2s^22p^5$	$2s^22p^5$	

ملاحظة

- *عند التوزيع الإلكتروني يتم توزيع العدد الذري وليس الوزن الذري .*
- *إلكترونات التكافؤ valence electrons :هي الإلكترونات الموجودة في الغلاف الأخير Outer-Shell (غلاف التكافؤ the valence shell) حيث تساهم بها الذرات مع بعضها أو تنتقل من ذرة لأخرى لتكوين الجزيئات .*

الروابط الكيميائية Chemical bonds: هي القوة التي تربط الذرات لتكوين جزيئات أقل طاقة وأكثر استقرارا .

الرابطة الأيونية Ionic bond : ينتج الترابط الأيوني بسبب الانتقال الكامل لإلكترون أو أكثر بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية بمقدار 2 فما فوق حيث يكون لإحدى الذرتين جذب قوي للإلكترونات والأخرى جذب ضعيف للإلكترونات .

الكهروسالبية Electronegativity : هي قدرة النواة على جذب إلكترونات التكافؤ - إلكترونات الرابطة - نحوها حيث تزداد في الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين نتيجة لزيادة عدد الإلكترونات وثبات غلاف التكافؤ وتتناقص في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل بسبب كبر حجم الذرة .
تميل الفلزات - تحتوي على أقل من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - إلى فقد إلكترونات التكافؤ بسبب كهروسالبيتها المنخفضة بينما تميل اللافلزات - تحتوي على أكثر من 4 إلكترونات في غلاف التكافؤ - لاكتساب الإلكترونات بسبب كهروسالبيتها العالية وبالتالي تنشأ الرابطة الأيونية بين فلز ولا فلز ليصل كل منهما للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز الخامل (نبيل) ns^2np^6 وهو ما يعرف بقاعدة الثمانية .

تعرف **الرابطة الأيونية** على أنها عبارة عن تجاذب إلكتروستاتيكي Electrostatic attraction بين أيون موجب الشحنة وأيون سالب الشحنة .

الجدول التالي يوضح قيم الكهروسالبية لبعض العناصر الشائعة في الكيمياء العضوية

H						
2.1						
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**
1.0	1.6	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	**Ca**					**Br**
0.8	1.0					2.8
						I
						2.5

3-1 وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزئ الناتج من اتحاد ذرات العناصر التالية ؟

1 - الصوديوم مع الكلور

نحدد نوع العنصر وتكافؤه من خلال التوزيع الإلكتروني

$_{11}Na : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^1$ □ فلز / أحادي التكافؤ / يفقد إلكترون واحد ويصبح أيون موجب Cation

$_{17}Cl : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^5$ □ لا فلز / أحادي التكافؤ / يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب Anion

الفارق في الكهروسالبية = $3.0 - 0.9 = 2.1$ □ الرابطة أيونية .

$$Na_{2,8,1} + Cl_{2,8,7} \longrightarrow \overset{+}{Na}_{2,8}\ \overset{-}{Cl}_{2,8,8}$$

صيغة الجزئ هي NaCl

2 - الكالسيوم مع الكلور

$_{20}Ca : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^6\ 4s^2$ □ فلز / ثنائي التكافؤ / يفقد إلكترونين ويصبح أيون موجب .

فارق الكهروسالبية = $3.0 - 1.0 = 2.0$ □ الرابطة أيونية .

$$Ca_{2,8,8,2} + 2\,Cl_{2,8,7} \longrightarrow \overset{++}{Ca}_{2,8,8}\ \begin{matrix}\overset{-}{Cl}_{2,8,8}\\ \overset{-}{Cl}_{2,8,8}\end{matrix}$$

صيغة الجزئ هي $CaCl_2$

ملاحظة

- *تكافؤ العنصر هو عبارة عن عدد الإلكترونات التي يفقدها أو يكتسبها العنصر ليصل إلى قاعدة الثمانية Octet rule (ns^2np^6)*

- *عند إيجاد صيغة الجزئ في المركبات الأيونية نعكس تكافؤ العناصر فعلى سبيل المثال الكالسيوم ثنائي التكافؤ والكلور أحادي التكافؤ يكتب رقم 2 بجوار رمز الكلور ورقم 1 عند رمز الكالسيوم (رقم 1 لا يكتب) .*

الرابطة التساهمية Covalent bond : هي رابطة تنشأ عن طريق مشاركة الذرات بإلكترونات التكافؤ للوصول إلى قاعدة الثمانية وتصنف على حسب ما يلي :-

أ ـ تصنيف يعتمد على رتبة الرابطة وينقسم إلى ثلاثة أنواع هي :

1. **الرابطة الأحادية** Single bond : فيها تساهم الذرات المشاركة في تكوينها بإلكترون واحد من كل ذرة مما ينتج عنه زوج مشترك من الإلكترونات لكل ذرة وتسمى رابطة سيجما Sigma ويرمز لها بالرمز σ
2. **الرابطة الزوجية** Double bond : تساهم كل ذرة مشتركة في تكوينها بإلكترونين مما ينتج عنه زوجين من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطة تسمى بآي Pi ويرمز لها بالرمز π
3. **الرابطة الثلاثية** Triple bond : تساهم كل ذرة بثلاثة إلكترونات فينتج ثلاثة أزواج من الإلكترونات وتتكون من رابطة σ ورابطتين π

ب ـ تصنيف يعتمد على قطبية الرابطة وينقسم إلى نوعين هما :

1. **رابطة تساهمية نقية** Pure covalent bond : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين متشابهتين أو متقاربتين جدا في قيم الكهروسالبية فتكون السحابة الإلكترونية موزعة بالتساوي بين الذرتين .

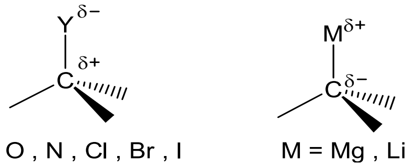
2. **رابطة تساهمية قطبية** Polar covalent bond : هي الرابطة التي تنشأ بين ذرتين مختلفتين في قيم الكهروسالبية بمقدار أقل من 2 حيث تستقطب الذرة الأعلى كهروسالبية إلكترونات الرابطة نحوها فتحمل شحنة سالبة جزئيا δ- partial negative والذرة الأقل كهروسالبية تحمل شحنة موجبة جزئيا δ+ partial positive

ملاحظة

- *في الرابطة التساهمية يصبح زوج الإلكترونات المشترك جزء من الغلاف الخارجي للذرتين .*

- *الرابطة التساهمية هي السائدة في المركبات العضوية نظرا لتقارب كهروسالبية الكربون مع الهيدروجين والهالوجينات والأكسجين والنيتروجين .*

- ***الصفة الأيونية** Ionic character **:** تزداد الصفة الأيونية كلما ازدادت قطبية الرابطة وبناءا عليه تكون الرابطة الأيونية أكثر قطبية من الرابطة التساهمية القطبية والأخيرة أكثر قطبية من الرابطة التساهمية النقية .*



Y = O , N , Cl , Br , I M = Mg , Li

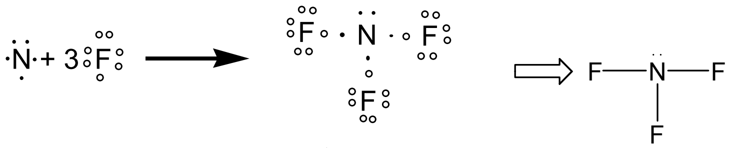
<u>4-1</u> وضح كيفية تكوين الرابطة وصيغة الجزئ الناتج بين ذرات العناصر التالية ؟

1 - النيتروجين والفلور

$_7N : 1s^2\ 2s^22p^3$ □ لا فلز / ثلاثي التكافؤ .

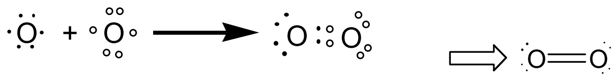
$_9F : 1s^2\ 2s^22p^5$ □ لا فلز / أحادي التكافؤ .

الفارق في الكهروسالبية = 4 – 3 = 1 □ الرابطة تساهمية



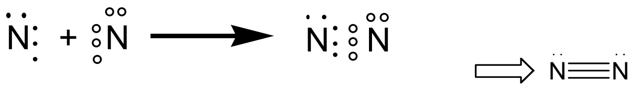
وصيغة الجزئ هي **NF_3**

2 - جزئ الأكسجين : الفارق في الكهروسالبية هو صفر □ الرابطة تساهمية نقية .



وتكون صيغة الجزئ هي **O_2**

3 - جزئ النيتروجين



وتكون صيغة الجزئ هي **N_2**

النظريـة التركيبيـة Structural theory **:** لقد وضـع هـذه النظريـة كـل مـن كيكـول Kekule وكـوبر Couper وبتليـروف Butleroff حيـث اعتبـرت أهـم الأسـس النظريـة لفهـم الكيميـاء العـضوية الحديثـة واعتمدت على قاعدتين أساسيتين هما :-

1. إن ذرات العناصر تنشئ عدد محدد من الروابط التساهمية مساو لتكافؤها .

2. تكون ذرة الكربون روابط أحادية أو متعددة لترتبط مع ذرات كربون أو ذرات عناصر أخرى .

الجدول التالي يوضح عدد الروابط التي تستخدمها بعض ذرات العناصر :

العنصر :	**C**	**N**	**O , S**	**H**	**F , Cl , Br , I**
عدد الروابط التي يكونها :	**4**	**3**	**2**	**1**	**1**

الصيغ الكيميائية Chemical formulas

الصيغ البنائية Structural formulas : تعرف الصيغ البنائية على أنها صيغ تبين موضع ونوع الارتباط بين ذرات العناصر الداخلة في تركيب الجزئ ويعبر عنها بعدة طرق :-

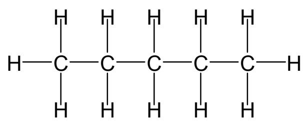
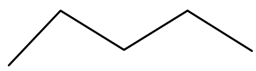
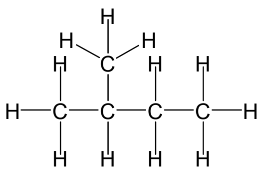
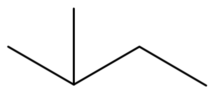
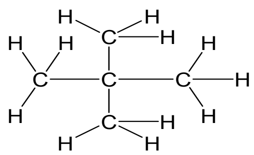
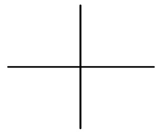
1 ـ **الصيغة الخطية** Line formula : تعرف بتراكيب كيكول Kekule structures ويعبر عنها بخطوط بين ذرات العناصر في الجزئ بحيث يمثل كل خط إلكترونين مشاركين في تكوين الرابطة .

2 ـ **الصيغة المكثفة** Condensed formula : تعتبر هذه الصيغة أكثر الصيغ شيوعا حيث تجمع الذرات المتشابه مع بعضها وتكتب متجاورة بدون خطوط ماعدا الروابط المتضاعفة .

3 ـ **الصيغة الهيكلية** Skeletal formula : تتميز هذه الطريقة بسرعتها حيث يعبر عنها بالهيكل الكربوني على صورة خطوط لا تظهر فيها ذرات الكربون والهيدروجين بينما تكتب الذرات الأخرى إن وجدت وعند وجود روابط متضاعفة تكتب كخطوط توازي الخط الذي يمثل الهيكل الكربوني وتعتمد على نظام الزوايا لمعرفة عدد ذرات الكربون في الجزئ حيث تمثل كل نقطة التقاء خطين ذرة كربون وتستخدم بكثرة في تمثيل المركبات الحلقية .

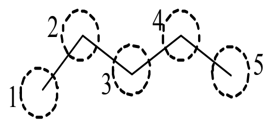
5-1 المركبات التالية كتبت بالصيغة المكثفة أعد كتابتها بالصيغة الهيكلية والصيغة الخطية ؟

$CH_3(CH_2)_3CH_3$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$, $(CH_3)_4C$

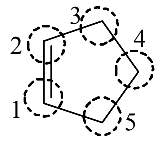
المركب	**الصيغة الخطية**	**الصيغة الهيكلية**
$CH_3(CH_2)_3CH_3$		
$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$		
$(CH_3)_4C$		

<u>6-1</u> اكتب الصيغ المكثفة للمركبات التالية من الصيغ الهيكلية ؟

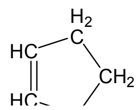
لتغيير صيغة المركبات من هيكلية إلى مكثفة يجب معرفة عدد ذرات الكربون المرتبطة والتي تمثل بداية ونهاية كل خط Line segment ويحسب عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكل ذرة كربون من خلال طرح عدد الروابط المتصلة بذرة الكربون في الصيغة الهيكلية من تكافؤ الكربون (4) وذلك كما يلي :-

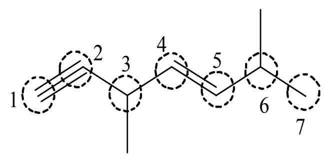


يحتوي هذا المركب على **5** ذرات كربون ولمعرفة عدد ذرات الهيدروجين المرتبط بالذرة **C1 = 4 – 1 = 3** □ **CH_3** وبالمثل الذرة رقم **5**
عدد **H** المرتبط بالذرة **C2 = 4 – 2 = 2** □ **CH_2** وبالمثل الذرات **3** و **4**
فتكون الصيغة المكثفة **$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$**

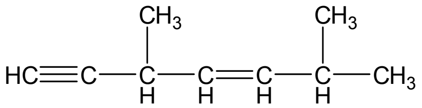


عدد ذرات **H** المرتبطة بـ **C1 = 4 – 3 = 1** □ **CH** وبالمثل **C2**
عدد ذرات **H** المرتبط بـ **C3 = 4 – 2 = 2** □ **CH_2** وبالمثل **C4 ,** **C5**
فتكون الصيغة المكثفة





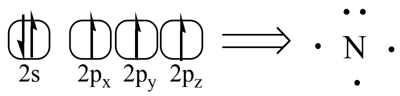
عدد **H** المرتبط بـ **C1 = 4 – 3 = 1** □**CH** وبالمثل **C3,** **C4 , C5, C6** ويرتبط بـ **C3 , C6** كربون **CH_3** وعدد **H** المرتبط بـ **C2 = 4 – 4 = 0** □ **C** فتكون الصيغة المكثفة



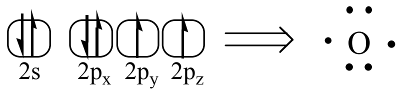
4 - الصيغة النقطية Electron-dot formula : تعرف بتراكيب لويس Lewis structures نسبة للعالم Gilbert N. Lewis حيث تظهر هذه الصيغة إلكترونات التكافؤ على شكل نقاط حول رمز العنصر .

<u>7-1</u> ارسم تراكيب لويس لذرات العناصر التالية : $_8O$, $_7N$ ؟

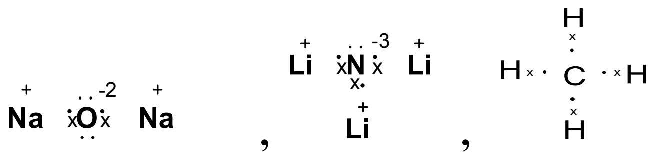
$_7N : 1s^2\ 2s^2 2p^3$



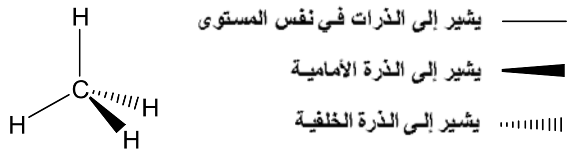
$_8O : 1s^2 \ \ 2s^2 2p^4$



8-1 **ارسم تراكيب لويس للمركبات التالية : Na_2O , Li_3N , CH_4 ؟**



5 - الصيغة الفراغية Three dimension formula تتميز هذه الصيغة بإظهار الجزئ في الأبعاد الثلاثة وتستخدم بكثرة في الكيمياء الحيوية فمثلا تركيب جزئ الميثان الفراغي يكون كالتالي :-



الصيغة الأولية (الوضعية) Empirical formula : هي صيغة تبين نوع العناصر الداخلة في تركيب الجزئ من خلال إظهار أبسط نسبة لعدد ذرات العناصر فيه .

الصيغة الجزيئية Molecular formula : يطلق عليها القانون الحقيقي لأنها تدل على عدد ونوع ذرات العناصر الداخلة في تكوين الجزئ الواحد ولكنها لا تعطي كيفية ارتباط وتوزيع الذرات بالنسبة لبعضها فكثير من الجزيئات تشترك في الصيغة الأولية وتختلف في الصيغة الجزيئية مثل المركبات Cyclopentane و Cyclohexane و Ethylene جميعها تملك الصيغة الأولية CH_2 وقد تتساوى الصيغة الأولية والجزيئية في بعض المركبات خصوصا في المركبات الأيونية مثل $MgCl_2$, KI , AgCl

خطوات تعيين الصيغة الأولية :

1. تحليل نوعي Qualitative analysis (معرفة أنواع العناصر المكونة لجزئ) .
2. تحليل كمي Quantitative analysis (معرفة النسب الوزنية للعناصر المكونة لجزئ) .
3. عدد المولات = وزن العنصر / الوزن الذري .
4. نوجد أبسط نسبة عددية لعدد المولات بقسمة الأعداد على أصغر عدد .

خطوات تعيين الصيغة الجزيئية :

1. تحليل نوعي ثم تحليل كمي .
2. وزن العنصر = النسبة المئوية للعنصر x الوزن الجزيئي .
3. عدد الذرات في الجزئ = وزن العنصر / الوزن الذري للعنصر .

طريقة أخرى :

1. نوجد الصيغة الأولية .
2. عدد مرات التضاعف = الوزن الجزيئي / مجموع أوزان ذرات الصيغة الأولية .
3. الصيغة الجزيئية = عدد مرات التضاعف x الصيغة الأولية .

9-1 **عند تحليل عينة من البنزين وجد أنه يحتوي على 92.26% من وزنه كربون والباقي هيدروجين أوجد الصيغة الأولية والجزيئية له علما بأن الوزن الجزيئي للبنزين هو 78 ؟**

وزن الهيدروجين = 100 – 92.26 = 7.74

الكربون	**الهيدروجين**
$\frac{92.26 \times 78}{100} = 71.91$	$\frac{7.74 \times 78}{100} = 6.04$
$\frac{71.91}{12} = 5.99$	$\frac{6.04}{1.008} = 5.99$

 الصيغة الجزيئية هي C_6H_6 وباختصار هذه الصيغة تنتج الصيغة الأولية وهي CH

10-1 **عند تحليل عينة من فيتامين C وجد أنها تحتوي على أكسجين وهيدروجين وكربون والنسبة المئوية لكتل العناصر هي 54.4 و 4.58 و 40.9 على الترتيب أوجد الصيغة الأولية للفيتامين ؟ وإذا علمت أن الوزن الجزيئي له هو 176 فأوجد الصيغة الجزيئية ؟ (C=12.01 , H=1.01 , O=16)**

$$\text{moles C} = 40.9\,\cancel{g} \times \frac{1\text{ mol}}{12.01\,\cancel{g}} = 3.41\text{ mol}$$

$$\text{moles H} = 4.58\,\cancel{g} \times \frac{1\text{ mol}}{1.01\,\cancel{g}} = 4.53\text{ mol}$$

$$\text{moles O} = 54.4\,\cancel{g} \times \frac{1\text{ mol}}{16.0\,\cancel{g}} = 3.41\text{ mol}$$

$$\frac{3.41}{3.41} = 1 \qquad \frac{4.53}{3.41} = 1.33 \qquad \frac{3.41}{3.41} = 1$$

وبالضرب في 3 نحصل على الصيغة الأولية : $C_3H_4O_3$

ولحساب الصيغة الجزيئية نقسم الوزن الجزيئي على مجموع أوزان ذرات الصيغة الأولية .

$$\frac{176}{88} = 2$$

وبضرب عدد ذرات الصيغة الأولية في 2 تكون الصيغة الجزيئية هي : $C_6H_8O_6$

11-1 استخرج الصيغ الأولية من الصيغ الجزيئية التالية ؟

$(NH_4)_2S_2O_8$, $C_{10}H_{20}$, N_2H_4

الصيغة الأولية	**الصيغة الجزيئية**
NH_4SO_4	$(NH_4)_2S_2O_8$
CH_2	$C_{10}H_{20}$
NH_2	N_2H_4

12-1 مركب غير عضوي يحتوي على 60% من وزنه أكسجين والباقي كبريت . أوجد الصيغة الأولية وكذلك الجزيئية للمركب ؟

O	S
$\frac{60}{16}$	$\frac{40}{32}$
3.75	1.25
$\frac{3.75}{1.25}$	$\frac{1.25}{1.25}$
3	1

1 : 3

إذا الصيغة الأولية هي SO_3 وهي نفسها الصيغة الجزيئية .

تصنيف المركبات العضوية Classification of organic compounds

بعد اضمحلال نظرية القوة الحيوية أصبح بالإمكان تصنيع المركبات العضوية بكثرة مما اضطر إلى ضرورة تصنيفها لتسهل عملية دراستها حيث أعتمد هذا التصنيف على عدة أسس منها :-

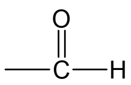
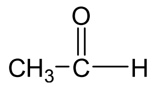
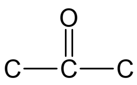
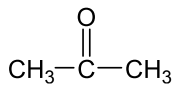
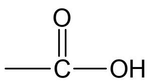
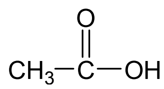
1. تصنيف يعتمد على بناء الهيكل الكربوني للمركبات (حيث صنفت إلى مركبات حلقية ومركبات غير حلقية) .
2. تصنيف يعتمد على بعض الخواص الفيزيائية (صنفت إلى مركبات عطرية ومركبات دهنية) .
3. تصنيف يعتمد على بعض الخواص الكيميائية (صنفت إلى مركبات مشبعة وغير مشبعة) .

4. تصنيف يعتمد على نوع المجموعة الوظيفية في جزئ المركب العضوي (حيث أعتبر هذا التصنيف الأهم والأكثر فائدة وذلك لتشابه المركبات التي لها نفس المجموعة الوظيفية في الخواص الفيزيائية والكيميائية بالإضافة إلى سهولة تسميتها) .

المجموعة الوظيفية Functional group

تعرف على أنها الجزء النشط أو الفعال في جزئ المركب العضوي الذي تتركز فيه معظم تفاعلاته .

الجدول التالي يظهر بعض المجموعات الوظيفية في المركبات العضوية :-

Family name	Function group	Name ending	Simple example
Alkane	$C-C$	**-ane**	CH_3-CH_3
Alkene	$C=C$	**-ene**	$CH_2=CH_2$
Alkyne	$C\equiv C$	**-yne**	$HC\equiv CH$
Alcohol	$C-OH$	**-ol**	CH_3-OH
Ether	$C-O-C$	**ether**	CH_3-O-CH_3
Amine	$C-NH_2$	**-amine**	CH_3-NH_2
Aldehyde		**-al**	
Ketone		**-one**	
Carboxylic acid		**-oic acid**	

نظرية تنافر الأزواج الإلكترونية VSEPR
The Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory

هي عبارة عن قاعدة أساسية لفهم تصور زوايا الربط في الجزيئات العضوية ولقد أعطت إمكانية التنبؤ بترتيب الذرات أو المجموعات في الجزيئات وبالتالي وصف الشكل الهندسي لها .

1. الذرة المركزية Central atom : هي تلك الذرة المرتبطة تساهمياً مع ذرتين أو أكثر .
2. كل أزواج إلكترونات التكافؤ في الذرة المركزية التي تشترك في الرابطة التساهمية تسمى بأزواج رابطة Bonding والتي لا تشترك في الرابطة تسمى أزواج غير رابطة nonbonding
3. تتنافر الأزواج الإلكترونية في غلاف التكافؤ أقصى ما يمكن في ما بينها حتى تصل إلى الشكل الهندسي الأكثر استقرار (أقل طاقة وأقل تنافر) .
4. التنافر الأكبر يكون بين الأزواج الإلكترونية غير الرابطة lone pair لأنها تكون تحت تأثير نواة واحدة فقط فتأخذ حجم زاوي أكبر من حجم الأزواج الإلكترونية الرابطة bond pair

[**تنافر زوج غير رابط مع زوج غير رابط** > **تنافر زوج غير رابط مع زوج رابط** > **تنافر زوج رابط مع زوج رابط**]

5. تتخذ الروابط الزوجية فراغا أكبر من الروابط الأحادية .
6. عند وصف الشكل العام لجزئ ما لابد من حساب كل الأزواج الرابطة وغير الرابطة .
7. عند وصف الشكل الخاص لجزئ ما يتم الرجوع فقط لمواقع الأنوية مع إهمال أزواج الإلكترونات غير الرابطة .
8. تعامل إلكترونات الروابط المتعددة وكأنها وحدة واحدة .

التهجين Hybridization : يعطي التهجين تفسيرا لطبيعة الأفلاك الذرية وكيفية اتحادها لتكوين الأفلاك الجزيئية و هو عبارة عن **عملية تداخل بين أفلاك الذرة الواحدة المتقاربة في الطاقة ينتج عنها أفلاك جديدة متساوية في الشكل والطاقة .**

الفلك الجزيئي Molecular orbital : يصف حيزا من الفراغ تتحرك فيه الإلكترونات ويشمل نواتين أو أكثر ويتسع لإلكترونين مزدوجين كحد أقصى وتكون طاقة الإلكترون في فلك جزيئي رابط أقل منها في الفلك الذري المستقل .

وتتم عملية التهجين بعد إثارة الذرة ـ **نتيجة لامتصاص طاقة** ـ حيث ينتقل إلكترون من فلك فرعي أقل في الطاقة إلى فلك فرعي أعلى في الطاقة .

تهجين وبناء جزئ CH_4 Methane

خطوات التهجين : $_{1}H: 1s^1$, $_{6}C: 1s^2\ 2s^2 2p^2$

1 ـ من التوزيع الإلكتروني لذرة الكربون نجد أنها تحتوي على مزدوج إلكتروني في الفلك الفرعي 2s وإلكترونين مفردين في الفلك الفرعي 2p

2 ـ عند إثارة الذرة ينتقل إلكترون من الفلك الفرعي 2s إلى الفلك الفرعي 2p فتمتلك بذلك ذرة الكربون 4 أفلاك نصف ممتلئة ولكنها غير متماثلة في الشكل والطاقة .

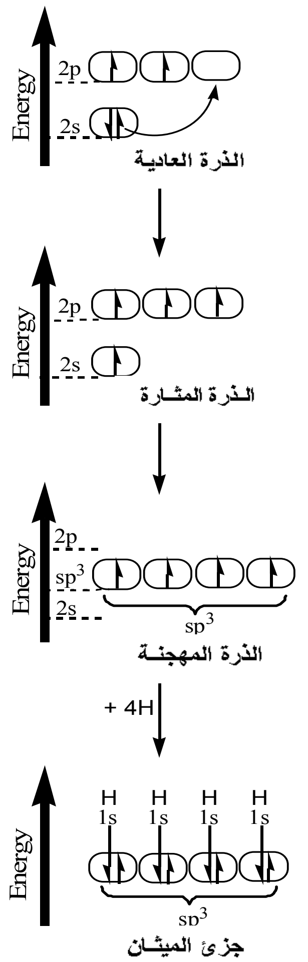
3 ـ يحدث تهجين بين أفلاك 2s وأفلاك 2p في مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة الفلك 2s وأقل من مستوى طاقة الفلك 2p فتتكون 4 أفلاك متماثلة في الشكل والطاقة .

4 ـ تسمى هذه الأفلاك المهجنة بأفلاك sp^3 لأنها نتجت من تهجين فلك s مع ثلاثة أفلاك p

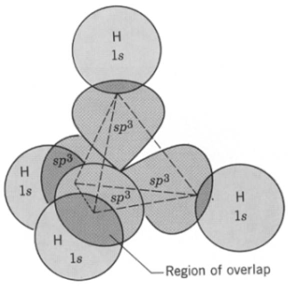
5 ـ تتنافر الأفلاك المهجنة في ما بينها حتى تصل زوايا الربط bond angles إلى 109.5^o

6 ـ يتم التداخل بين الأفلاك المهجنة وفلك 1s لأربع ذرات هيدروجين فتتكون 4 روابط تساهمية أحادية sigma وبذلك يتكون جزئ الميثان .

تعرف **الرابطة** sigma على أنها رابطة تنشأ من التداخل الأفقي للأفلاك أي تكونت على خط واحد .



من خلال دراسة تهجين جزئ الميثان نستنتج أن الشكل الهندسي له هو هرم رباعي الأوجه tetrahedral

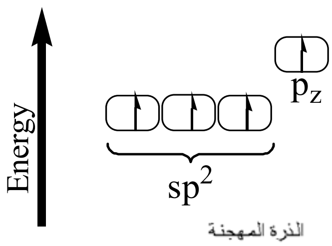


ملاحظة

- *لا ترتبط ذرات الهيدروجين مع ذرة الكربون المثارة لأن الأفلاك تكون متعامدة بزوايا 90^o وكذلك وجود نوعين من الأفلاك المختلفة في الشكل والطاقة (p، s)*

تهجين وبناء جزئ $CH_2=CH_2$ Ethene

يتم تهجين فلك 2s مع فلكين من أفلاك 2p في ذرة الكربون المثارة فتنتج 3 أفلاك متماثلة في الشكل والطاقة ويبقى الفلك p_z في وضعه الأصلي قبل التهجين وتسمى الأفلاك المهجنة sp^2 لأنها تكونت من تهجين فلك s وفلكين p

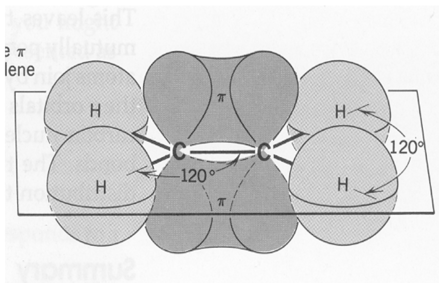


يحدث تنافر بين الأفلاك المهجنة حتى تصل الزوايا بينها إلى 120^o

التداخل في جزئ الإيثين :-

أ- **تداخل يؤدي إلى تكوين روابط σ**

✓ تداخل أفلاك sp^2 من كل ذرة كربون مع أفلاك 1s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه رابطة C-H



الشكل الهندسي لجزئ الإيثين هو مثلث مسطح **Planar triangle**

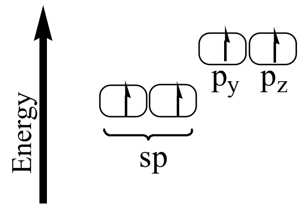
✓ تداخل بين أفلاك sp^2 من كل ذرة كربون ينتج عنه رابطة C-C

تعرف **الرابطة** Pi على أنها تلك الرابطة التي تنشأ من التداخل الجانبي للأفلاك الذرية غير المهجنة أي تكون متوازية .

ملاحظة

- *أن درجة تداخل الأفلاك الإلكترونية في رابطة σ أعلى من درجة التداخل في الرابطة π لهذا فأن الرابطة σ أقوى من الرابطة π*

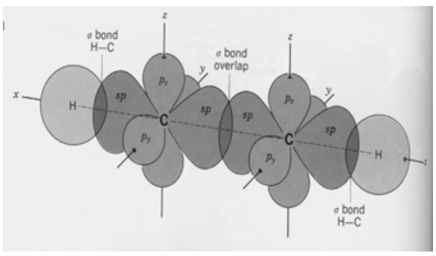
تهجين وبناء جزئ Ethyne **HC≡CH**



يتم تهجين فلك 2s مع فلك 2p في ذرة الكربون المثارة فينتج فلكين متماثلين في الشكل والطاقة ويبقى فلكي p_y , p_z في وضعهما الأصلي قبل التهجين .

تسمى بالأفلاك المهجنة sp لأنها تكونت من تهجين فلك s وفلك p

يحدث تنافر بين الأفلاك المهجنة فتصل الزوايا بينها إلى 180^o



الشكل الهندسي **Geometry** لجزئ الإيثاين هو خطي **Linear**

التداخل في جزئ الإيثاين :-

أ- **تداخل يؤدي إلى تكوين روابط σ**

✓ تداخل أفلاك sp من كل ذرة كربون مع أفلاك 1s من كل ذرة هيدروجين ينتج عنه رابطة C-H

✓ تداخل أفلاك sp من كل ذرة كربون ينتج عنه رابطة C-C

ب ـ تداخل يؤدي إلى تكوين رابطة π

يحدث تداخل جانبي بين فلكي p_z , p_y من كل ذرة كربون فتتكون الرابطة C≡C الثلاثية .

مقارنة أطوال الروابط في جزيئات كل من الميثان والإيثان والإيثين والإيثاين : إن طول الرابطة هو عبارة عن الحيز بين الذرات في الرابطة التساهمية ويعبر عنه في أغلب الأحيان بالأنجستروم angstroms ويساوي 10^{-10} متر .

molecule	bond	bond length (A^o)
methane	C_{sp3}-H_{1s}	1.10
ethane	C_{sp3}-C_{sp3}	1.54
	C_{sp3}-H_{1s}	1.10
ethene	C_{sp2}-C_{sp2}	1.33
	C_{sp2}-H_{1s}	1.076
ethyne	C_{sp}-C_{sp}	1.20
	C_{sp}-H_{1s}	1.06

من القيم المدرجة في الجدول نجد أن :-

1. الرابطة C-C الأحادية أطول من الرابطة C=C الزوجية والرابطة الزوجية أطول من الرابطة C≡C الثلاثية بسبب الكثافة الإلكترونية بين نواتي الكربون والتي تزداد بزيادة رتبة الرابطة .

2. تتناقص الرابطة C-H في الطول مع زيادة رتبة الرابطة C-C وذلك بسبب ارتفاع نسبة طبيعة الفلك s في تهجين sp (50%)عن تهجين sp^2 (33%) وعن تهجين sp^3 (25%) حيث تميل إلكترونات فلك s للقرب من النواة .

مقارنة أطوال روابط C-C <u>الأحادية</u> وتأثرها بالتهجين

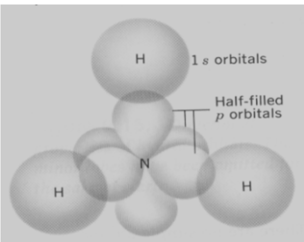
molecule	hybrid orbital	bond length (A^o)
CH_3—CH_3	sp^3-sp^3	1.54
CH_2=CH—CH_3	sp^2-sp^3	1.50
CH_2=CH—CH=CH_2	sp^2-sp^2	1.47
CH≡C—CH_3	sp-sp^3	1.46
CH≡C—CH=CH_2	sp-sp^2	1.43
CH≡C—C≡CH	sp-sp	1.37

نلاحظ من الجدول التناقص المنتظم في طول الرابطة C-C الأحادية نتيجة ارتفاع نسبة طبيعة الفلك s

الحمضية Acidity : تعرف حمضية الجزئ على أنها مقدرته على منح البروتون H^+ وبمقارنة الجزيئات التالية : $HC{\equiv}CH > H_2C{=}CH_2 > CH_3\text{-}CH_3$ نجد أن هيدروجين الإيثاين هو الأكثر حمضية من الإيثين والإيثان لأن أفلاك sp تكون أكثر كهروسالبية من أفلاك sp^2,sp^3 بسبب قرب إلكترونات sp من النواة فتكون ذرة الكربون المهجنة بأفلاك sp أكثر قدرة على استيعاب زوج الإلكترونات في الأنيون الناتج عن فقد البروتون $HC{\equiv}C^-$
تتأثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر بالتهجين بسبب انخفاض الطاقة الذي يؤدي إلى زيادة جذب إلكترونات s والقيم التالية توضح أثر تغير التهجين على قيمة الكهروسالبية لذرة الكربون بمقياس Pauling

نوع التهجين :	C_{sp}	C_{sp2}	C_{sp3}
قيمة الكهروسالبية :	2.99	2.66	2.48

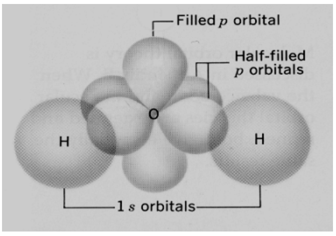
تهجين وتركيب جزئ Ammonia NH_3



يحدث تهجين بين فلك 2s وأفلاك 2p لتكوين 4 أفلاك مهجنه من نوع sp^3 ثلاثة منها نصف ممتلئة ترتبط مع أفلاك 1s لثلاث ذرات هيدروجين ويبقى فلك ممتلئ غير رابط على ذرة النيتروجين وتكون الزوايا بين أفلاك الأمونيا المهجنة 107^o تقريباً .

الشكل الهندسي لجزئ الأمونيا هو هرم رباعي الأوجه حيث يشغل زوج الإلكترونات غير الرابط رأس الهرم الرباعي أي يكون له نفس شكل جزئ الميثان .
لوصف الشكل الخاص لجزئ الأمونيا يهمل زوج الإلكترونات غير الرابط فيكون شكل الجزئ هو مثلث هرمي Trigonal pyramidal

تهجين وتركيب جزئ Water H_2O



يحدث تهجين بين فلك 1s وأفلاك 2p فتنتج أربعة أفلاك مهجنة من نوع sp^3 ثم تتنافر فتصل الزوايا بينها إلى 105^o تقريباً .

يتم التداخل بين فلكي sp^3 نصف الممتلئة مع فلك 1s لذرتي هيدروجين فيتكون جزئ الماء ويبقى زوجي الإلكترونات في الأفلاك غير الرابطة على ذرة الأكسجين .

الشكل العام لجزئ الماء هو هرم رباعي الأوجه حيث يشغل كل زوج إلكتروني غير رابط أحد رؤوس الهرم الرباعي .
لوصف الشكل الخاص لجزئ الماء يهمل زوجي الإلكترونات غير الرابط على ذرة الأكسجين فيكون شكل الجزئ هو الشكل الزاوي Angular

ملاحظة

- *يمكن إيجاد التهجين مباشرة من الجدول التالي الذي يوضح بعض أنواع التهجين السائدة في الكيمياء العضوية :-*

نوع الجزئ	**عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة بمركز الجزئ**	**الزوايا بين الأفلاك المهجنة**	**نوع الأفلاك المهجنة**	**الشكل العام للجزئ**
AX_2	2	180	sp	خطي
AX_3	3	120	sp^2	مثلث مسطح
AX_4	4	109.5	sp^3	رباعي الأوجه
$:AX_3$	4	107	sp^3	
$\ddot{:}AX_2$	4	105	sp^3	

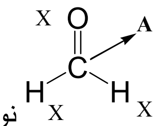
A مركز الجزئ (الذرة المركزية)

X عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة تساهميا بالذرة المركزية (أو الذرة المراد إيجاد التهجين لها) .

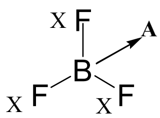
لاحظ أن عدد المجموعات أو الذرات المرتبطة بالذرة المراد إيجاد التهجين لها يساوي عدد الأفلاك المهجنة.

<u>13-1</u> **أوجد نوع التهجين للذرة المركزية وشكل الجزيئات التالية مستعينا بالجدول السابق ؟**

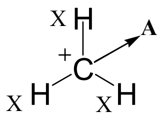
H_3C□$^-$, H_3C^+ , BF_3 , H_2CO



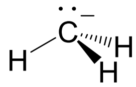
نوع الجزئ هو AX_3 ومن الجدول يكون نوع التهجين sp^2 وشكل الجزئ مثلث مسطح .



نوع الجزئ AX_3 والتهجين sp^2



نوع الجزئ AX_3 والتهجين sp^2



نوع الجزئ $:AX_3$ والتهجين sp^3 وشكل الجزئ هرم رباعي الأوجه .

تفسير بناء بعض الجزيئات في ضوء نظرية VSEPR

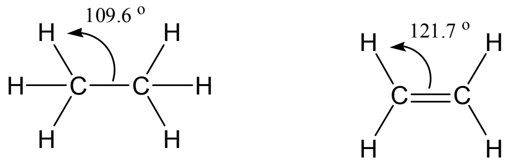
يتسبب توزيع الروابط حول الذرة المركزية في الجزيئات البسيطة لظهور بنية هندسية منتظمة للجزيئات بحيث تكون أفلاك الربط بعيدة عن بعضها قدر الإمكان حتى يكون التنافر بين أزواج الإلكترونات أقل ما يمكن مما يجعل الجزئ أكثر ثباتا .

1. **جزئ الميثان** : تتساوى أفلاك الربط الأربعة نتيجة لتساوي التنافر بين أزواج الإلكترونات في جميع أفلاك الربط لذلك نجد أن الزوايا هي زوايا الهرم رباعي الأوجه المنتظم ومقدار كل زاوية هو 109.5^{o} كما أن الشكل الهندسي هو نفسه الشكل الخاص .

2. **جزئ الأمونيا** : إن أحد أفلاك sp^3 الأربعة يحتوي على زوج من الإلكترونات غير مشارك في الربط فيؤدي إلى دفع روابط N-H نحو بعضها فتصبح زوايا الربط هي 107^{o} أقل من زوايا الربط في جزئ الميثان التي تنتج من التنافر بين الأفلاك الرابطة .

3. **جزئ الماء** : يوجد زوجان من الإلكترونات في أفلاك الربط وزوجان في الأفلاك غير المشاركة في الربط فيؤدي التنافر بين الإلكترونات غير الرابطة والإلكترونات الرابطة إلى دفع أفلاك الربط للاقتراب من بعضها فتصبح الزوايا 105^{o} وبذلك نجد أن تأثير زوجي الإلكترونات في جزئ الماء أكبر من تأثير زوج الإلكترونات في جزئ الأمونيا .

4. يكون التنافر الناتج عن إلكترونات الرابطة الزوجية أكبر من التنافر الناتج عن إلكترونات الرابطة الأحادية وذلك لأن إلكترونات الرابطة الزوجية تحتاج إلى فراغ أكبر .



5. بمقارنة جزئ NF_3 مع جزئ الأمونيا نجد أن الزاوية F-N-F هي 102^{o} تقريبا وذلك لأن الكهروسالبية العالية لذرة الفلور تعمل على جذب إلكترونات الرابطة بقوة نحوها مما يجعل الفلك N-F يأخذ فراغ أقل من فلك N-H وبالتالي تسمح لزوج الإلكترونات غير الرابط بالتمدد ولقد أوضحت قاعدة H.A Bent ذلك .

قاعدة بنت Bent rule **:** عند الاستبدال على ذرة ذات أفلاك مهجنة فأن **المستبدلات الأعلى كهروسالبية تفضل جذب الأفلاك التي تحتوي على صفة p أعلى بينما تفضل المستبدلات الأقل كهروسالبية جذب الأفلاك التي تحتوي على صفة s أعلى .**

ومثال على ذلك جزئ Difluoro methane CH_2F_2 تكون الزاوية F-C-F أقل من 109.5^{o} تشير بذلك إلى أن صفة s أقل من 25% بينما تكون الزاوية H-C-H أكبر من 109.5^{o} ونسبة صفة s أكبر من 25%

لفهم قاعدة بنت أكثر نقوم بدراسة التأثير الناتج عن استبدال ذرات الفلور على ذرة الكربون في جزئ الميثان

إن الشحنة الجزئية على ذرة متعددة التكافؤ **Polyvalent** (الفلور) تزداد مع كل استبدال يضاف فيه ذرة أو مجموعة عالية الكهروسالبية وكذلك الشحنة الجزئية على ذرة الكربون في جزئ **CF_4** تكون أكبر بكثير منها في جزئ **CH_3F** وجميع روابط **C-F** تتناقص مع كل استبدال .

molecule	**C-F (A^o)**
CH_3F	1.39
CH_2F_2	1.35
CHF_3	1.33
CF_4	1.32

بناءا على ما تقدم يمكن صياغة قاعدة بنت على النحو التالي : **في الأفلاك المهجنة كلما زادت صفة الفلك p كلما ضعفت قوة الرابطة التساهمية وزاد طولها وكلما زادت نسبة الفلك s زاد التداخل وزادت قوة الرابطة التساهمية ونقص طولها .**

درجة التداخل في الأفلاك هي :- $sp > sp^2 > sp^3 >> p$

الجدول التالي يوضح ذلك من خلال تغير نوع الهالوجين على الرابطة C-X

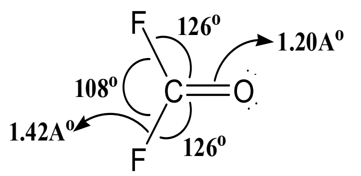
(C بالنسبة — تزداد صفة p% ↓ ، تزداد صفة s% ↑)

molecule	**C-X (A^o)**	**electronegativity**	**Bond strength $KJmol^{-1}$**	***dipole moment**
H_3C-F	1.39	4	452	1.85
H_3C-Cl	1.78	3	351	1.87
H_3C-Br	1.93	2.8	293	1.81
H_3C-I	2.14	2.5	234	1.62

* صـ34ـ

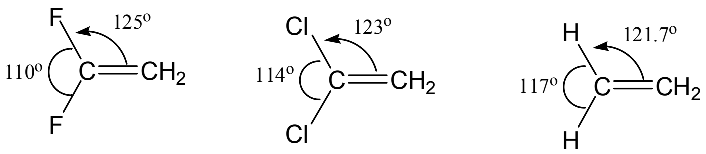
وبالمثل يتناسب طول الرابطة بين ذرات الكربون طرديا مع صفة p وعكسيا مع صفة s

14-1 **في الجزئ Carbonyl fluoride F_2CO كيف تفسر تصرف الأكسجين كمجموعة كبيرة ؟ وكذلك نقص الزاوية F-C-F عن زوايا المثلث المسطح على الرغم من تهجين الكربون sp^2 ؟**



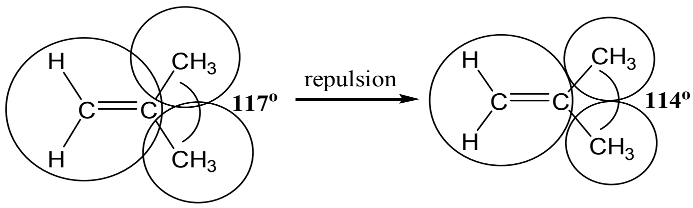
تفسير ذلك هو أن ذرة الأكسجين تحتاج إلى فراغ أكبر بكثير من ذرات الفلور وذلك بسبب زوجي الإلكترونات غير الرابط عليها وقصر الرابطة **C=O** عن الرابطة **C-F** بالإضافة إلى إلكترونات الرابطة الزوجية التي تحتاج لفراغ أكبر وبالتالي يكون التنافر أكبر فتقل الزاوية **F-C-F** وتزداد الزاوية **F-C-O**

<u>15-1</u> كيف تفسر تغير قيم زوايا الربط في الجزيئات التالية ؟



تفسير ذلك هو أنـه كلما زادت كهروسالبية الذرة كلما قصر طول الرابطـة وبالتـالي تقترب أكثر من ذرة الكربون فيزيد التنافر مع إلكترونات الرابطة الزوجية .

<u>16-1</u> فـي الجـزئ $(CH_3)_2C{=}CH_2$ تكـون قيمـة الزاويـة $CH_3\text{-}C\text{-}CH_3$ 114° تقريبـا كيـف تفـسر هـذا النقص ؟ بسبب قصر الرابطـة C=C يحدث تنـافر بين زوج إلكترونـات الرابطـة ومجموعتي المثيـل CH_3 ويقل هذا التنافر عندما تصل الزاوية إلى 114° حيث تكون جميع المتنافرات متساوية .



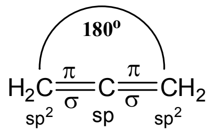
<u>17-1</u> في جزئ $(CH_3)_3N$ Trimethyl amine تكون زوايا الربط 108° أكبر من زوايا الربط في الأمونيا . فسر ذلك ؟ وذلك بسبب حجم مجموعـة الميثيل CH_3 التـي تسبب إعاقـة مجسامية فتكون زوايا الربط أكبر منها في الأمونيا .

<u>18-1</u> كيف تفسر أن زوايا الربط في جزئ H_2S Hydrogen sulfide تقريبا 92° أقل من جزئ الماء؟
يؤدي كبر حجم ذرة الكبريت إلى إمكانية حدوث تهجين ذو طاقة منخفضة تساهم فيـه صفة الفلك p بنسبة أكبر في الأفلاك الرابطة وبالتالي لا تخضع لنظرية VSEPR

<u>ملاحظة</u>

- *تكون زوايا الربط في هيدرات عناصر المجموعتين VA , VIA صغيرة (ماعدا الأكسجين والنيتروجين) بسبب كبر الذرات مثل S , P فتكون الوضعية الأكثر استقرارا هـي تلك الوضعية التي تستخدم فيها أفلاك p النقية لتكوين الروابط والسماح لزوج الإلكترونات غير الرابط بأن يبقى في فلك s النقي .*

<u>19-1</u> مستخدما التهجين ما هي قيمة الزاوية C-C-C وشكل الجزئ $H_2C{=}C{=}CH_2$ ؟



شكل الجزئ خطي .

الترابط الجزيئي Molecular bonding :هو القوى التي تربط بين الجزيئات والتي تحدد كثير من الخواص الفيزيائية للمركبات مثل الحالة الفيزيائية ودرجة الغليان والانصهار وغيرها و تنقسم قوى الترابط بين الجزيئات إلى :-

1. قوى فاندر فال Van der Waals forces
2. القوى بين الجزيئات القطبية Dipole-dipole forces
3. الروابط الهيدروجينية Hydrogen bonds

أولا / قوى فاندر فال (قوى لندن)

في لحظة ما قد يكون التوزيع الإلكتروني في الجزئ غير منتظم نتيجة لحركة الإلكترونات وبالتالي تكون الشحنة الكهربية غير منتظمة بحيث تكون الكثافة الإلكترونية في أحد أطراف الجزئ أعلى قليلا فتؤدي إلى استقطاب بسيط يتكون بصورة مؤقتة (استقطاب لحظي) .
يؤثر الجزئ المستقطب لحظيا على السحابة الإلكترونية لجزئ أخر مجاور فيتكون في الطرف القريب منها شحنة مضادة وأثناء وجود هذه التغيرات القطبية تنشأ قوى تجاذب بين الجزيئات غير القطبية وتعتمد هذه القوى على استجابة الإلكترونات للتغيرات في المجال الكهربي وهو ما يعرف بالاستقطاب النسبي لإلكترونات الذرات .
يعتمد الاستقطاب النسبي للإلكترونات على قوة جذب النواة لها فعلى سبيل المثال نجد مجموعة الهالوجينات يزداد استقطابها من أعلى إلى أسفل F < Cl < Br < I وذلك لأن إلكترونات الفلور مشدودة بقوة كبيرة نحو النواة بينما إلكترونات اليود على العكس من ذلك .

<u>20-1</u> **لماذا يكون استقطاب إلكترونات الهالوجينات أكثر من استقطاب مجموعات الألكيل المقاربة لها في الحجم؟** وذلك بسبب وجود إلكترونات غير رابطة في ذرات الهالوجينات فيكون استقطابها أسهل من استقطاب الإلكترونات الرابطة .

ثانيا / القوى بين الجزيئات القطبية

هي القوى الناشئة عند أقطاب الجزيئات المستقطبة استقطاب دائم والناتج عن التوزيع غير المنتظم لإلكترونات الروابط وهذا النوع من القوى يكون أقوى بكثير من قوى فاندرفال .

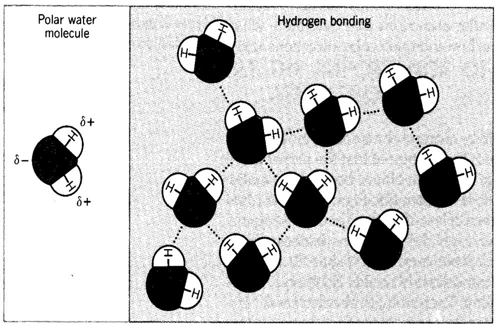
<u>21-1</u> **أي مما يلي له درجة غليان أعلى ولماذا** $^{4}_{2}H$, $^{20}_{10}Ne$, $^{131}_{54}Xe$, H_2 , CH_4 ؟

يمتلك غاز Xe (Xenon) أعلى درجة غليان لأن قوى فاندرفال بين ذراته أكبر بسبب كبر حجم الذرة الذي يؤدي إلى ابتعاد الإلكترونات عن النواة .

ثالثا / الروابط الهيدروجينية

هي رابطة تنشأ عندما تتواجد ذرة الهيدروجين بين ذرتين لهما كهروسالبية عالية وتحمل أزواج إلكترونية غير رابطة (N , O , F) بشرط أن تكون مرتبطة مع إحداها تساهميا .

تنشأ قوى تجاذب قطبية بين ذرة الهيدروجين وأزواج الإلكترونات غير الرابطة التي تحملها الذرة الأخرى فمثلا الروابط الهيدروجينية في جزئ الماء تتكون بعد تهجين الأفلاك في ذرة الأكسجين وتكوين جزئ الماء حيث يبقى فلكان sp^3 الممتلئان غير الرابطان على ذرة الأكسجين وهما المسئولان على تكوين الرابطة الهيدروجينية .



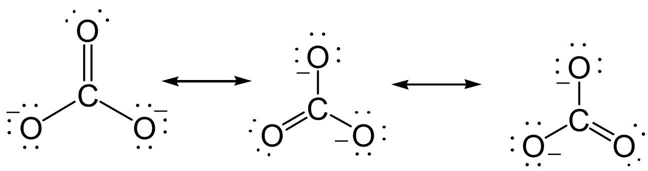
<u>**ملاحظة**</u>

- *تفسر الروابط الهيدروجينية ارتفاع درجة غليان الماء على الرغم من انخفاض وزنه الجزيئي كذلك تحافظ على المسافات البينية بين جزيئاته فتجعل الثلج أقل كثافة من الماء .*

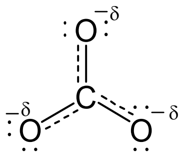
- *إن حمض HF Hydrofluoric في الماء حمض ضعيف بسبب الروابط الهيدروجينية الضمنية (بين جزيئاته) بينما تتأين هاليدات الهيدروجين الأخرى تأين كامل في الماء .*

- *إن الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط التساهمية وأطول منها بمقدار الضعف تقريبا ولكنها أقوى من القوى القطبية مثل تلك التي في جزئ CH_3Cl وهذه الأخيرة أقوى من قوى فاندرفال .*

الرنين Resonance : في كثير من الجزيئات أو الأيونات يمكن أن نكتب عددا من صيغ لويس المتكافئة فمثلا جزئ Carbonate ion CO_3^{2-} يمكن كتابته بالصيغ الثلاثة الآتية :



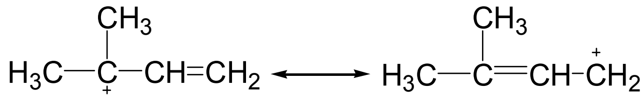
من هذه التراكيب الثلاثة نجد أن هناك روابط C-O أحادية وزوجية وكما درسنا سابقا أن الروابط الأحادية أطول من الروابط الزوجية ولكن دلت الدراسات على أن جميع روابط هذا الأيون متساوية في الطول فهي أقصر من الروابط الأحادية وأطول من الروابط الزوجية وأن كل ذرة أكسجين تحمل شحنة سالبة جزئيا وبناءا عليه يكون الأيون الحقيقي هو عبارة عن هجين Hybrid من الصيغ السابقة ويمثل كما يلي :-

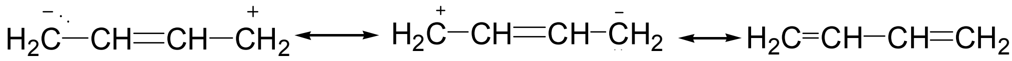


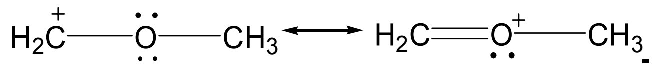
بعض قواعد الرنين

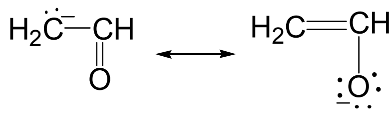
1. إن بناءات الرنين ليس لها وجود فعلى لكنها تستخدم لتساعد في وصف الجزئ أوالأيون الذي لا يمثله بناء واحد للويس .
2. عند كتابة بناءات الرنين يجب تغيير مواقع الإلكترونات فقط دون تغيير مواقع الأنوية .
3. يجب أن يكون في كل بناء رنيني نفس العدد من الإلكترونات المفردة .
4. كلما زاد عدد الروابط التساهمية في بناء الرنين كلما كان أكثر ثباتا .
5. عندما تكون الشحنات على بناء الرنين منفصلة فأن الثبات يقل .
6. البناء الذي تكون فيه الشحنة السالبة على ذرة أعلى كهروسالبية يكون أكثر ثباتا .
7. البناء الذي تكون فيه لكل ذرة تركيب الغاز الخامل يكون الأكثر ثباتا .

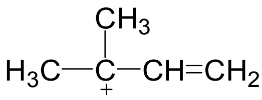
22-1 حدد بناء الرنين الأكثر ثباتا في كل مجموعة مما يلي مع ذكر السبب ؟


1 -

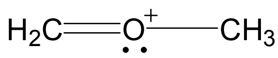

2 -

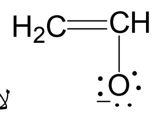

3 -


4 -

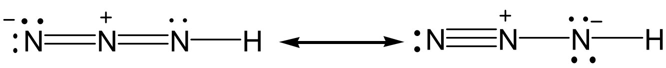
1 -  إن هذا البناء هو الأكثر ثباتا لأن الشحنة الموجبة تقع على ذرة كربون ثالثية.

2 - $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ لأنـه يتفـوق برابطـة تـساهمية عـن البنـاءين الأخـريين كمـا يوجـد فـصل للشحنات في البنائين الآخرين.

3 -  لأن جميع ذراته تحمل تركيب الغاز الخامل .

4 -  لأن الشحنة السالبة موجودة على ذرة الأكسجين الأعلى كهروسالبية .

23-1 ارسم كل أبنية الرنين الممكنة لحمض Hydrazoic acid ؟



انشطار الرابطة التساهمية : تنشطر الروابط التساهمية في التفاعلات الكيميائية لتكوين روابط جديدة مكونه بذلك النواتج ويكون هذا الانشطار أما متجانس أو غير متجانس .

الانشطار المتجانس Homolytic cleavage : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ كل جزء ناتج بإلكترون من إلكترونات الرابطة ويسمى بالجذر الحر Free radical

$$A\cdot\cdot B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$$

الانشطار غير المتجانس Heterolytic cleavage : يحدث عندما تنشطر الرابطة التساهمية بحيث يحتفظ أحد الجزئين الناتجين بإلكتروني الرابطة ويسمى كل جزء بالأيون Ion

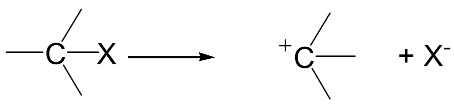
$$A:B \longrightarrow A{:}^{-} + B^{+}$$
$$A:B \longrightarrow A^{+} + B{:}^{-}$$

الوسيطات النشطة Reactive intermediates : في التفاعلات الكيميائية التي تتم على عدة خطوات تتكون وسيطات نشطة نتيجة لانشطار الروابط التساهمية .

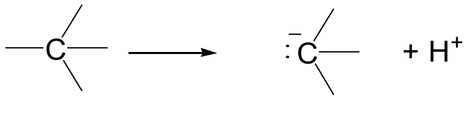
1. **الجذر الكربوني الحر** فقير للإلكترونات فهو يحتوي على سبعة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذا يتفاعل كإلكتروفيل Electrophile أي الباحث عن الإلكترونات .

$$CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot H$$

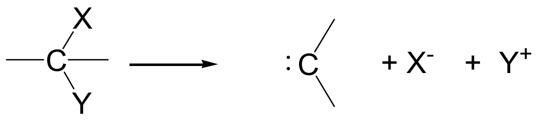
2. **الكاتيون الكربوني** Carbocation : هو الاسم الأحدث لأيون الكربونيوم Carbonium ion وهو أيضا فقير للإلكترونات حيث يحتوي على ستة إلكترونات فقط في غلاف التكافؤ ويتفاعل كإلكتروفيل .



3. **الأنيون الكربوني** Carbanion : غني بالإلكترونات فهو قادر على منح زوج من الإلكترونات لذلك يتفاعل كنيوكلوفيل Nucleophile أي الباحث عن الشحنة الموجبة .



4. **الكربين** Carbene : ينشأ نتيجة الانشطار غير المتجانس لرابطتين على نفس ذرة الكربون ويحتوي على ستة إلكترونات في غلاف التكافؤ .



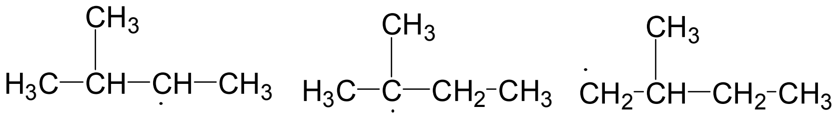
ملاحظة

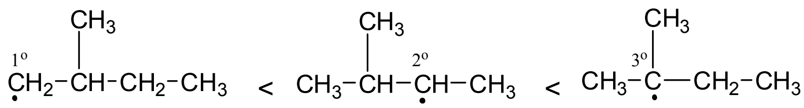
- *في الكاتيونات الكربونية كلما كانت الشحنة منتشرة أو غير متمركزة delocalized تكون أكثر ثباتا وبما أن مجموعات الألكيل دافعة للإلكترونات electron releasing فهي تعمل على إزاحة الكثافة الإلكترونية نحو الشحنة الموجبة وبالتالي تقلل من تركيزها وتساهم بذلك في تثبيت الكاتيون الكربوني باكتسابها جزء من الشحنة الموجبة .*

$H_3C^+ < RH_2C^+ < R_2HC^+ < R_3C^+$

- *ثبات الجذر الحر يماثل تقريبا ثبات الكاتيون الكربوني .*

24-1 **رتب الجذور الحرة التالية على حسب درجة ثباتها ؟**





طاقة الرابطة Bond energies :هناك نوعان من طاقة الرابطة هما :-

1 ـ طاقة التفكك Dissociation energy : ويرمز لها بالرمز D وهذه الطاقة تتطلب كسر مفرد للرابطة في الجزئ متعدد الذرات في الطور الغازي وينتج جذور حرة في نفس الطور .

$$(Y\text{-}Z)_g \longrightarrow \dot{Y}_{(g)} + \dot{Z}_{(g)}$$

2 ـ طاقة الربط Bond energy : يرمز لها بالرمز E وتعتمد على الصيغة البنائية للجزئ فمثلا جزئ الميثان CH_4 يحتوي على أربع روابط C-H متكافئة وبالتالي تكون قيمة الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الأولى ليست نفسها للثانية وهكذا .

$$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + \cdot H \qquad 434.8\ KJ/mol$$

$$\dot{C}H_3 \longrightarrow \ddot{C}H_2 + \cdot H \qquad 459.8\ KJ/mol$$

$$\ddot{C}H_2 \longrightarrow \cdot\ddot{C}H + \cdot H \qquad 434.7\ KJ/mol$$

$$\cdot\ddot{C}H \longrightarrow \cdot\ddot{C}\cdot + \cdot H \qquad 338.6\ KJ/\ mol$$

تعتمد طاقة الرابطة على طبيعة الجزئ حيث يؤخذ متوسط القيم المختلفة لهذه الطاقات والجدول التالي يوضح بعض قيم طاقات الروابط وأطوالها .

Bond	/ A°	Energy KJ mol^{-1}	Bond	/ A°	Energy KJ mol^{-1}
H_3C-H		434.8	C—O	1.43	334.7
$CH_3\text{-}CH_2-H$		409.7	C=O	1.20	694.5
$(CH_3)_2\text{-}CH-H$		397.1	C—N	1.47	284.5
$(CH_3)_3-C-H$		380.4	C=N	1.30	615.1
C—H	1.10	414.2	C≡N	1.16	866.1
C—C	1.54	347.3	C—F	1.39	452
C=C	1.33	606.7	C—Cl	1.78	351
C≡C	1.20	803.3	C—Br	1.93	293
			C—I	2.14	234

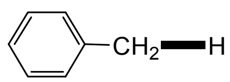
ملاحظة

- *تعبر الطاقة اللازمة لكسر الرابطة التساهمية عن قوة هذه الرابطة حيث كلما زادت طاقة الرابطة كلما كانت الرابطة أقوى .*
- *إن قيمة طاقتي التفكك والربط للجزيئات ثنائية الذرة تكون هي نفسها .*
- *تؤثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر على قيم طاقات الربط (صـ24ـ) .*
- *تتأثر قيم طاقات الربط بطول الرابطة حيث كلما قصرت الرابطة كلما زادت طاقة الربط .*
- *كلما زادت كهروسالبية الذرة كلما زادت طاقة تفكك الرابطة ، وكلما زاد عدد المجموعات المستبدلة على ذرة الكربون المكونة للرابطة كلما قلت طاقة تفككها ويكون تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات أعلى من تأثير المجموعات الدافعة والأمثلة التالية توضح ذلك :-*

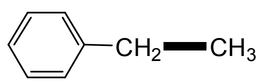
$(CH_3)_3C-H$	$(CH_3)_2CH-H$	CH_3CH_2-H	CH_3-H
380.4 kJmol^{-1}	397.1 kJmol^{-1}	409.7 kJmol^{-1}	434.8 kJmol^{-1}
$(CH_3)_3C-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CH_3$	$CH_3CH_2-CH_3$	CH_3-CH_3
338.6 kJmol^{-1}	351.1 kJmol^{-1}	355.3 kJmol^{-1}	367.9 kJmol^{-1}

$CH_2{=}CH-CH_3$ → $sp^2\text{-}sp^3$ 405.5 kJmol^{-1}

$CH_2{=}CH\text{-}CH_2-CH_3$ → $sp^3\text{-}sp^3$ 301 kJmol^{-1}



300.1 kJmol^{-1}

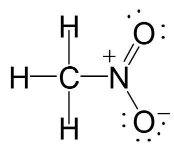


292.5 kJmol^{-1}

الشحنة التقديرية Formal charges : يتم حساب الشحنة التقديرية على الجزئ من العلاقة التالية :-

الشحنة التقديرية = [عدد الإلكترونات في غلاف التكافؤ] **-** [نصف عدد الإلكترونات الرابطة] **-** [عدد الإلكترونات غير الرابطة]

حساب الشحنة التقديرية على جزئ Nitromethane **CH_3NO_2**



تكون ذرة النيتروجين 4 روابط وليس 3 وبالتالي تحمل شحنة موجبة (1 +)

تكون أحدى ذرات الأكسجين رابطة أحادية وليست زوجية وتحمل شحنة سالبة (1 -)

يتم حساب الشحنة التقديرية على ذرة النيتروجين كما يلي :-

عدد إلكترونات التكافؤ = 5 وعدد الإلكترونات الرابطة = 8 وعدد الإلكترونات غير الرابطة = 0

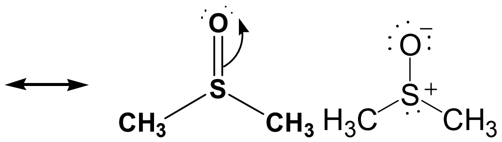
$$\text{formal charge} = 5 - \frac{8}{2} - 0 = +1$$

حساب الشحنة على ذرة الأكسجين :-

عدد إلكترونات التكافؤ = 6 وعدد إلكترونات الرابطة = 2 وعدد الإلكترونات غير الرابطة = 6

$$\text{formal charge} = 6 - \frac{2}{2} - 6 = -1$$

<u>25-1</u> **ما هي قيمة الشحنة التقديرية على الكبريت والأكسجين في جزئ Dimethyl sulfoxide ؟**



$_{16}S : 1s^2\ 2s^22p^6\ 3s^23p^4$

عدد إلكترونات التكافؤ = 6 وعدد إلكترونات الرابطة = 6 وعدد الإلكترونات غير الرابطة = 2

$$\text{formal charge} = 6 - \frac{6}{2} - 2 = +1$$

والشحنة التقديرية على ذرة الأكسجين هي (1-)

العزم القطبي Dipole moment : هو الخاصية التي يمكن قياسها من توزيع الشحنة الكهربية لجزئ ما من خلال قياس مدى عدم انطباق مركز التوزيع الإلكتروني في الجزئ على مركز توزيع الشحنة النووية الموجبة ويتم حساب قيمة العزم القطبي من العلاقة الآتية :-

العزم القطبي = الشحنة (الوحدات الإلكتروستاتيكية) x المسافة (انجستروم)

$$\mu = q \times d \ (A^o)$$

يقدر العزم القطبي بوحدة تسمى Debye نسبة للعالم Peter J.W. Debye ويرمز لها بالرمز D وتساوي في النظام العالمي SI : $1D = 3.33 \times 10^{-30}$ Coulomb meters (C.m)
يوضح اتجاه استقطاب الرابطة باستخدام السهم التالي حيث يشير إلى الطرف الأكثر سالبية □

26-1 **إذا كانت شحنة الإلكترون 1.6×10^{-19} Cm والمسافة بين البروتون والإلكترون هي 100Pm أحسب قيمة العزم القطبي بوحدة ديباي ؟**

$\mu = q \times d = 1.6 \times 10^{-19}\ C \times 100 \times 10^{-12}\ m = 1.6 \times 10^{-29}\ Cm$, $\quad 1Pm = 10^{-12}\ m$

$$\frac{1.6 \times 10^{-29}\ Cm \times 1D}{3.33 \times 10^{-30}\ Cm} = 4.8\ D$$

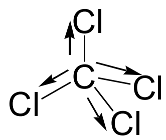
عزم الرابطة هو العزم القطبي لرابطة مفردة .

1. إذا كان الجزئ يتكون من ذرتين فأن عزم الرابطة = عزم ثنائي القطب .
2. إذا كان الجزئ يتكون من عدة ذرات فأن عزم الرابطة = محصلة متجهات عزم الروابط المختلفة حيث تعتمد قطبية الجزيئات على فارق الكهروسالبية لذرات العناصر وعلى الشكل الهندسي للجزئ وكذلك وضع الأزواج الإلكترونية غير الرابطة .

العزم القطبي للجزيئات غير القطبية Nonpolar molecules

formula	CH_4	CCl_4	CO_2	BF_3
μ (D)	0	0	0	0

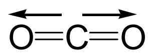
جزئ CH_4 و CCl_4



$\mu = 0$

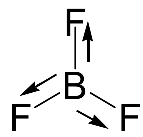
في هذان الجزيئان لا يوجد عزم قطبي لأن لكل منهما شكل الهرم الرباعي فيكون مركز الشحنة الموجب متطابق مع مركز الشحنة السالب أي أن محصلة الكميات المتجهة يساوي صفرا .

جزئ CO_2



قيمة العزم قطبي لهذا الجزئ تساوي صفراً لأن محصلة الكميات المتجهة تساوي صفرا بسبب شكل الجزئ الخطي .

جزئ BF_3

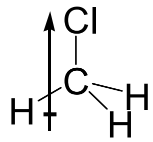


إن شكل الجزئ المثلث المسطح يجعل عزم الروابط متعامد فيلغي بعضه.

العزم القطبي لجزيئات القطبية Polar molecules

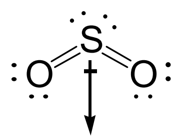
formula	CH_3Cl	SO_2	H_2O	NH_3	NF_3
μ (D)	1.87	1.63	1.85	1.47	0.24

جزئ CH_3Cl



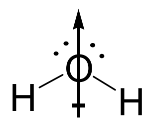
يهمل تأثير الرابطة **C-H** في العزم القطبي بسبب تقارب الذرتين في الكهروسالبية وتكون الرابطة **C-Cl** هي المسئولة عن قيمة العزم القطبي .

جزئ SO_2



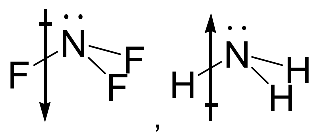
على الرغم من تشابه هذا الجزئ في الصيغة الجزيئية مع المركب CO_2 إلا أنه يختلف عنه في قيمة العزم القطبي وهذا يعني أن الجزئ غير خطي وإنما منحني **bent** بسبب وجود زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة الكبريت .

جزئ الماء H_2O



بسبب شكل الجزئ الزاوي (المنحني) للماء فلا يلغي عزم الرابطة بعضه .

جزئ NF_3 **و** NH_3



لكل من الجزيئين شكل الهرم الرباعي ولكن يختلفان اختلافا كبيرا في قيمة العزم القطبي وذلك بسبب إهمال زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين في جزئ NF_3

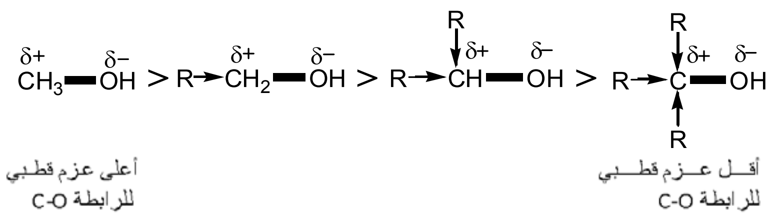
ملاحظة

- *تساهم الأزواج الإلكترونية غير الرابطة بشكل كبير في العزم القطبي للماء والأمونيا وذلك لأنها لا تتصل بذرة أخرى لتعادل جزءً من شحنتها السالبة وبالتالي تساهم بعزم كبير بعيدا عن الذرة المركزية .*
- *تؤثر قيم الكهروسالبية لذرات العناصر تأثير واضح على العزم القطبي وكذلك على قيمة عزم الرابطة C-C الأحادية اعتمادا على التهجين والقيم التالية قام باحتسابها العالم بيترو Petro سنة 1958م توضح ذلك .*

molecule	**bond**	**bond moment (D)**
$CH_3-CH=CH_2$	$C_{sp3}^{\delta+}-C_{sp2}^{\delta-}$	**0.68**
$CH_2=CH-C\equiv CH$	$C_{sp2}^{\delta+}-C_{sp}^{\delta-}$	**1.15**
$CH_3-C\equiv CH$	$C_{sp3}^{\delta+}-C_{sp}^{\delta-}$	**1.48**

يتضح من هذه القيم أنه كلما زاد الفارق في الكهروسالبية زاد عزم الرابطة (صـ24ـ)

- *تعمل المجموعات الدافعة للإلكترونات على إنقاص العزم القطبي للرابطة حيث تصبح الشحنة منتشرة وغير متمركزة ، والعكس صحيح بالنسبة للمجموعات الساحبة للإلكترونات .*



<u>27-1</u> إن قيمة العزم القطبي للمركب $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ هو 0.8D أكبر بكثير من قيمة العزم القطبي للمركب $H_2C=CH-CH_2CH_3$ التي تبلغ 0.3D فكيف تفسر هذا الاختلاف على الرغم من أنهما ناتجان بصورة رئيسية عن قطبية واحدة من روابط C-C الأحادية في الجزيئين ؟

تفسير ذلك هو أن الرابطة في المركب الأول ناتجة من تهجين $C_{sp}-C_{sp3}$ فتكون أعلى كهروسالبية من الرابطة في المركب الثاني الناتجة من تهجين $C_{sp2}-C_{sp3}$

<u>28-1</u> العزم القطبي للمركب CH_3Cl هو 1.87D أكبر من العزم القطبي للمركب CH_3F 1.85D, رغم أن كهروسالبية الفلور أعلى من كهروسالبية الكلور .فسر ذلك ؟

السبب في ذلك هو صغر حجم ذرة الفلور الذي يؤدي إلى قربها من ذرة الكربون فيقل العزم القطبي .

الأحماض والقواعد Acids and Bases

نظرية أرهينيوس Arrhenius theory

استنتج العالم أرهينيوس سنة 1887م نظرية تتعلق بالمحاليل إلكتروليتية والتي تتضمن الأحماض والقواعد حيث عرف الحمض على أنه المادة التي عند ذوبانها في الماء تتأين مكونه أيونات الهيدروجين الموجبة H^+ (البروتونات) ، والقاعدة هي المادة التي تطلق أيونات الهيدروكسيد السالبة OH^-

إن الأحماض والقواعد القوية تتأين بالكامل في الماء وتكون محاليلها موصلة جيدة للكهرباء وتسمى إليكتروليتات قوية strong electrolyts

حمض قوي $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$

قاعدة قوية $Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow Ca^{++} + 2OH^-$

إن الأحماض والقواعد الضعيفة تتأين جزئيا في الماء وتكون محاليلها ضعيفة التوصيل للكهرباء وتسمى إليكتروليتات ضعيفة weak electrolyts

حمض ضعيف $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

قاعدة ضعيفة $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

نظرية برونستند – لوري Bronsted-Lowry theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه المادة التي تعطي بروتونا في محلولها وأن القاعدة هي المادة التي تستقبل ذلك البروتون .

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

حمض قاعدة

إن لبعض المواد القدرة على فقد واكتساب بروتون في نفس الوقت مثل الماء وتسمى بالمواد الأمفوتيرية amphoteric

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

حمض قاعدة

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

قاعدة حمض

في حالة الأحماض والقواعد العضوية الضعيفة التي تتأين جزئيا في الماء يكون تركيز الأيونات المنطلقة قليل فهي تسلك سلوك التفاعلات العكسية وبالتالي يمكن قياس مدى قوتها عن طريق ثابت تأينها K_a

مثال / ثابت تأين الحمض :-

$$CH_3COOH_{\,aq} + H_2O_{\,l} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{\,aq} + H_3O^+_{\,aq}$$

$$\text{ثابت تأين الحمض} \quad K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

مثال / ثابت تأين القاعدة :-

$$C_2H_5OH_{\,aq} + H_2O_{\,l} \rightleftharpoons C_2H_5O^-_{\,aq} + H_3O^+_{\,aq}$$

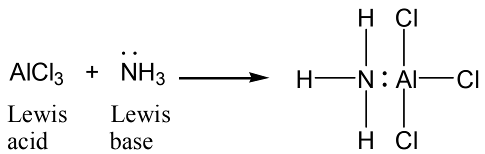
$$\text{ثابت تأين القاعدة} \quad K_b = \frac{[C_2H_5O^-]\,[H_3O^+]}{[C_2H_5OH]}$$

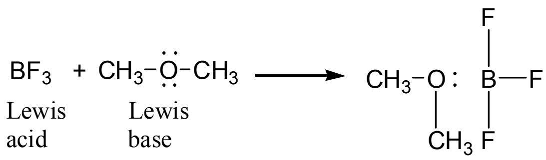
$$pK_b = -\log K_b$$

عند مقارنة ثوابت التأين لمجموعة من الأحماض المختلفة التي تم قياسها عند نفس الظروف نجد أنه كلما كانت قيمة K_a عالية كلما زادت مقدرة الحمض على التأين ويقترب بذلك من سلوك الأحماض القوية ونفس الشيء بالنسبة للقواعد الضعيفة .

نظرية لويس Lewis theory

عرفت هذه النظرية الحمض على أنه تلك المادة التي لها المقدرة على كسب زوج من الإلكترونات وتعتبر اليكتروفيلات وعرفت القاعدة على أنها المادة التي لها القدرة على منح زوج من الإلكترونات وتعتبر نيوكلوفيلات .





تسمى الرابطة التي تنشأ عن طريق مساهمة أحدى الذرات بزوج من الإلكترونات **بالرابطة التساهمية التناسقية** Coordinate covalent bond

المذيبات في الكيمياء العضوية Solvents in organic chemistry

المذيب عبارة عن سائل يستخدم في إذابة المركبات وتعتبر المذيبات مهمة جدا في التجارب العملية حيث أنها تؤثر على حمضية وقاعدية المحاليل لذا يجب فهم الذوبانية ودور المذيب وتأثيراته على معدلات التفاعل قبل اختياره ولفهم هذه التأثيرات يجب معرفة تصنيف المذيبات .

تصنيف المذيبات العضوية classification of solvents

1. المذيبات البروتونية وغير البروتونية protic and aprotic
2. المذيبات القطبية وغير القطبية polar and apolar
3. المذيبات المانحة وغير المانحة donor and nondonor

1 . **المذيبات البروتونية** protic : تتألف من الجزيئات التي تستطيع تكوين روابط هيدروجينية كونها تحتوي على ذرة هيدروجين حامضية مثل الماء ، أما **المذيبات غير البروتونية** aprotic فهي التي لا تستطيع جزيئاتها تكوين روابط هيدروجينية مثل الهكسان .

2 . **المذيبات القطبية** polar : هي مذيبات لها ثابت عزل كهربي مرتفع ، أما **المذيبات غير القطبية** apolar فلها ثابت عزل كهربي منخفض .

ثابت العزل الكهربي dielectric constant : يعرف بقانون الكهروستاتيكية وهو عبارة عن تأثير الطاقة الناتج عن أيونين مشحونين q_1 , q_2 يبعدان عن بعضهما مسافة r

$$E = k\frac{q_1\, q_2}{\varepsilon\, r}$$

حيث : k ← ثابت التناسب .

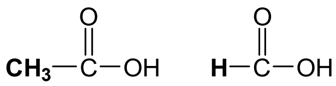
ε ← ثابت العزل الكهربي للمذيب .

المذيبات القطبية تكون ذات فاعلية عالية في الفصل (حجب الأيونات عن بعضها) فتكون قوى التجاذب والتنافر بين الأيونات ضعيفة وتعتمد قطبية المذيبات على قيمة ثابت العزل الكهربي فالمذيبات التي تمتلك ثابت عزل كهربي يساوي 15 أو أعلى تكون مذيبات قطبية والتي لها ثابت عزل كهربي أقل من 15 تكون مذيبات غير قطبية .

ملاحظة

- *إن لكلمة قطبي polar استعمالين في الكيمياء العضوية فعندما نقول على جزئ أنه قطبي فأننا نشير بذلك إلى العزم القطبي للجزئ μ ، وعندما نقول مذيب قطبي فأننا نعني ثابت عزل كهربي مرتفع أو بعبارة أخرى الجزيئات القطبية أو العزم القطبي تكون خاصية مستقلة للجزيئات، والمذيب القطبي وثابت العزل الكهربي يكون خاصية عامة للجزيئات .*

مثال : حمض الفورميك وحمض الخليك



$\mu = 1.6$ D	$\mu = 1.7$ D
$\varepsilon = 6.1$	$\varepsilon = 59$

إن هذان الجزيئان لهما نفس المجموعة الوظيفية ومتشابهان جدا في التركيب البنائي ولهما عزم قطبي متقارب وكل من الجزيئان قطبي ولكنهما يختلفان اختلافا كبيرا في قيمة ثابت العزل الكهربي وبالتالي يختلفان في خواص المذيب فنجد أن حمض الفورميك مذيب عال القطبية وحمض الخليك مذيب أقل قطبية بكثير .

3. **المذيبات المانحة** donor :هي مذيبات تتألف من جزيئات قادرة على منح أزواج من الإلكترونات غير المشاركة في الربط وتسمى هذه الجزيئات قواعد لويس مثل الميثانول ، أما **المذيبات غير المانحة** nondonor فهي ليست قواعد لويس مثل البنتان والبنزين .

فيما يلي أمثلة لخواص بعض المذيبات العضوية الشائعة

i. من المذيبات غير القطبية مثل :

	Hexane	CCl_4	Benzene	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
ε =	1.9	2.2	2.3	8.9	4.8
bp =	68.7°C	76.8°C	80°C	39.8°C	61.2°C

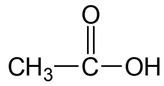
ii. بعض المذيبات غير القطبية تكون مانحة (قواعد لويس) مثل :



	1,4-Dioxan	Diethyl ether [Et_2O]	Ethyl acetate [EtOAc]	Tetrahydrofuran [THF]
ε =	2.2	4.3	6.0	7.6
bp =	101.3°C	34.6°C	77.1°C	66°C

iii. بعض المذيبات غير القطبية تكون بروتونية ومانحة مثل :

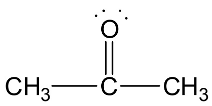
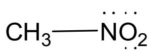
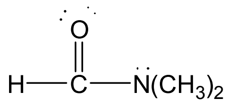
Acetic acid [HOAc]



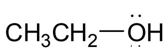
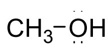
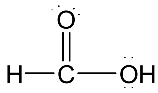
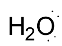
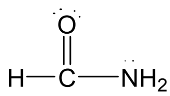
ε = 6.1

bp = 117.9°C

iv. بعض المذيبات القطبية تكون مانحة وغير بروتونية مثل :

	Acetone[Me_2CO , DMK]	Nitromethane[$MeNO_2$]	*N*,*N*-Dimethyl formamide[DMF]
			
ε =	21	36	37
bp =	56.3°C	101.2°C	153°C

v. بعض المذيبات القطبية تكون مانحة وبروتونية مثل :

	Ethanol[EtOH]	Methanol[MrOH]	Formic acid	Water	Formamide
					
ε =	25	33	59	78	111
bp =	78.3°C	64.7°C	100.6°C	100°C	211°C

الذوبانية Solubility

ذوبانية المركبات التساهمية عند اختيار المذيب المناسب للمركبات العضوية نتبع قاعدة " الشبيه يذيب الشبيه like dissolves like " وهذه القاعدة تتطلب معرفة بعض مميزات المركبات العضوية من أجل إذابتها في المذيب المناسب فمثلا المذيبات القطبية غير البروتونية تكون مناسبة لإذابة المواد القطبية غير البروتونية ، وتكون المذيبات البروتونية هامة جدا من حيث مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين الجزيئات لإذابة المواد البروتونية في التفاعلات الكيميائية .

ذوبانية المركبات الأيونية : من المهم للمتفاعل الأيوني والتفاعل الأيوني نوع الوسط الذي يجري فيه التفاعل فالمركبات الأيونية لها أهمية خاصة من حيث بقاءها منفصلة في المحلول فتتحرك الأيونات في البداية بشكل مستقل فيتخذ كل أيون اتجاه الأيون المضاد له في الشحنة ثم تحاط الأيونات المفصولة بجزيئات المذيب .

قواعد ذوبانية المركبات الأيونية في الماء

1. الفلزات القلوية وأملاح الأمونيوم تكون ذائبة تقريبا .
2. أسيتات الفلزات والبرمنجنات والنيترات والنتريلات والكلورات والبيركلورات تكون ذائبة في الماء تقريبا .
3. كلوريدات الفلزات والبروميدات والأيودات تكون ذائبة ما عدا الفضة والزئبق(I) حيث يكون HgI_2 غير ذائب و $HgBr_2$ و $PbCl_2$ تكون معتدلة الذوبان .
4. كبريتات الفلزات تكون ذائبة ماعدا الرصاص (II) والباريوم والكالسيوم ، أما كبريتات الفضة تكون معتدلة الذوبان .
5. هيدروكسيدات الكالسيوم والباريوم ذات ذوبانية معتدلة ، وهيدروكسيدات وأكاسيد الفلزات الأخرى تكون غير ذائبة .

أسئلة

29-1 مـــا هـــو عـــدد البروتونـــات والنيوترونـــات والإلكترونـــات لـــذرات العناصـــر التاليـــة ؟

$^{35}_{17}Cl$, $^{32}_{16}S$, $^{24}_{12}Mg$

30-1 ما هو التوزيع الإلكتروني في كل من $^{35}_{17}Cl$, $^{32}_{16}S$, $^{40}_{20}Ca$ **؟ موضحا أفلاك وإلكترونات التكافؤ ؟**

31-1 ما هو أقصى عدد من الروابط التساهمية يمكن لذرات العناصر التالية أن تكونها : أكسجين , كربون , هيدروجين , كلور , النيتروجين ؟

32-1 كم عدد الإلكترونات غير المزدوجة في الجزيئات التالية : NH_3 , H_2O , CH_4 ؟

33-1 عند تحليل الهيستيدين وهو أحد الاحماض الأمينية وجد أنه يحتوي على كربون 46.38% وهيدروجين 5.90% ونيتروجين 27.01 % والباقي أكسجين . اوجد الصيغة الأولية والجزيئية إذا علمت أن الوزن الجزيئي له 155 ؟

34-1 ما هي الصيغة الأولية لكل مركب فيما يلي :-

$C_4H_8O_2$, $CaCl_2$, $HgSO_4$, $C_{10}H_{14}N_2$, $C_3H_8O_3$, Fe_2O_3

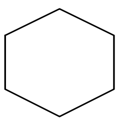
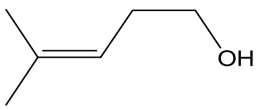
35-1 أوجد الصيغة الجزيئية من البيانات التالية :

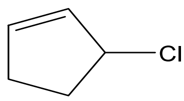
الصيغة الأولية	الوزن الجزيئى
CH_2O	180
CHN	81

36-1 اكتب الصيغ المكثفة التالية بصيغة الخطوط والصيغة الهيكلية ؟

$CH_3CHOHCH_2CH_3$, $CH_3CCl_2CH_2CH_3$,
$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$, $CH_3CH(CH_2Cl)CH_2CH_3$.

37-1 اكتب صيغة الخطوط لكل من الصيغ الهيكلية التالية :-

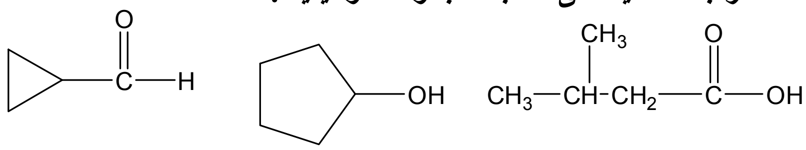





38-1 ارسم تراكيب لويس للجزيئات التالية ؟ ثم أوجد الشحنة التقديرية على كل ذرة ؟

ClO_3^- , BrO_2^- , PO_4^{-3}

39-1 صنف المركبات التالية على حسب المجموعة الوظيفية :-



40-1 رتب المركبات التالية على حسب تزايد الصفة الأيونية : NH_3 , BCl_3 , $MgCl_2$, BeI_2 ؟

41-1 ارسم صيغ توضح الروابط التساهمية والأيونية في المركبين التاليين NH_4Cl , CH_3ONa ؟

42-1 ما هي أنواع قوى التجاذب التي يمكن أن تتواجد بين جزيئات كل من :- H_2O , F_2 , HI ؟

43-1 اكتب بناءات الرنين للأيونات التالية :-

1- Nitrate ion NO_3^- , 2- Hydrazoic acid N_3^-H

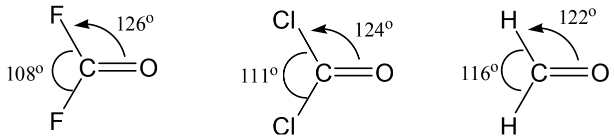
44-1 علل لما يلي :-

1. ارتفاع درجة غليان hydrogen fluoride HF مقارنة بمركبات هاليدات الهيدروجين الأخرى .
2. عدم مقدرة المركب CH_3OCl على تكوين روابط هيدروجينية ضمنية .
3. ليس للروابط التساهمية أي تأثير على درجة الغليان أو الانصهار على الرغم من أنها أقوى من الروابط الهيدروجينية .
4. الرابطة C-C الأحادية في الجزئ $CH_2=CH-CH=CH_2$ أقصر بكثير من الرابطة C-C الأحادية في جزئ CH_3-CH_3
5. محلول ملح الطعام جيد التوصيل للكهرباء .
6. الماء مركب قطبي بينما الميثان مركب غير قطبي .
7. التوزيع الإلكتروني $1s^22s^22p^63s^13p^5$ غير صحيح .
8. اختلاف الشكل الخاص عن الشكل العام لبعض المركبات .
9. زوايا الربط في جزئ ammonium cation $^+NH_4$ أكبر من زوايا الربط في جزئ الأمونيا .
10. انكماش زوايا الربط في فلوريدات اللافلزات nonmetal fluorides عن الهيدرات hydrides
11. لا يتنافر الإلكترونان في نفس الفلك على الرغم من شحنتهما السالبة .
12. درجة غليان الماء أعلى من درجة غليان H_2S رغم تقارب الوزن الجزيئي .

45-1 حدد الشكل العام والشكل الخاص للجزئ التالي على أن تتخذ ذرة الكربون كمركز للجزئ مرة وذرة النيتروجين مرة أخرى methyl amine CH_3NH_2 ؟

46-1 ما هو الشكل العام لكل من الجزيئات الآتية :- $BeCl_2$, BH_3 , CCl_4 , BeH_2 ؟

47-1 في ضوء نظرية VSEPR كيف تفسر اختلاف زوايا الربط في الجزيئات التالية ؟



48-1 كيف تفسر اختلاف زوايا الربط في جزئ PH_3 □ (93°) عن جزئ الأمونيا ؟

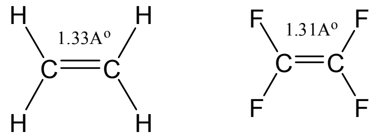
49-1 مستخدما نظرية VSEPR أوجد الشكل الهندسي الذي تحدده الذرة المركزية وكذلك الشكل الخاص لجزئ إن وجد لكل ما يلي : $POCl_3$, SCl_2 , ClO_2^- ؟

50-1 ما هي حالات التهجين لكل ذرة كربون في الجزيئات التالية

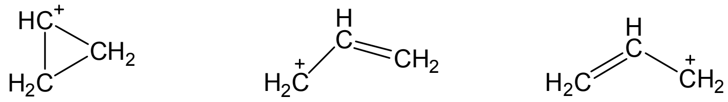
CH_2=CH-CH=CH_2 , CH_3 -C≡CH

51-1 أي الأفلاك سوف تهجن في الأيون CH_2^+ ؟ وما هو الشكل الهندسي له ؟

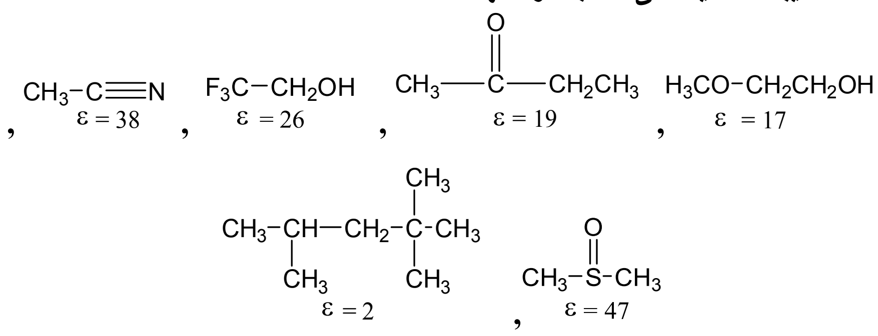
52-1 كيف تفسر اختلاف طول الرابطة C=C في الجزيئين التاليين ؟



53-1 أي من بناءات الرنين الآتية لا يعتبر بناء رنين لـ allyl cation ؟ ولماذا ؟



54-1 صنف المذيبات التالية على حسب خواصها ؟



الهيدروكربونات

Hydrocarbons

يطلق اسم الهيدروكربونات على المركبات التي تتكون من ذرات الكربون والهيدروجين فقط وتنقسم إلى هيدروكربونات أليفاتية وهيدروكربونات أروماتية .

الهيدروكربونات الأليفاتية Aliphatic hydrocarbons : هي عبارة عن مركبات ذات سلاسل مستقيمة أو متفرعة أو حلقية وقد تكون مشبعة أو غير مشبعة ولقد اشتق اسم أليفاتية من الكلمة اليونانية aleiphas وتعني " الدهن fat "

التشبع Saturated : يقصد بالتشبع هو أن تكون جميع روابط C-C أحادية بمعنى أن عدد ذرات الهيدروجين هو الحد الأقصى الذي يمكن للهيدروكربون أن يحتويه سواء كان المركب حلقي أو غير حلقي .

عدم التشبع Unsaturated : المركب غير المشبع هو الذي تحتوي جزيئاته على روابط ثنائية أو ثلاثية ويكون عدد ذرات الهيدروجين أقل من العدد الأقصى الذي يمكن للهيدروكربون أن يحتويه .

الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic hydrocarbons : هي هيدروكربونات تحتوي على حلقة بنزين (صـ129)

أولا / الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة

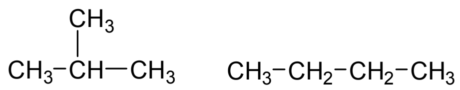
الألكانات Alkanes هي النوع الوحيد من الهيدروكربونات الأليفاتية المشبعة ويطلق عليها اسم البرافينات Paraffin's المشتقة من اللاتينية " Parum affinis " وتعني الفاعلية المنخفضة وتنقسم إلى :-

ألكانات ذات سلاسل مفتوحة : قد تكون متفرعة أو غير متفرعة وتتبع القانون العام C_nH_{2n+2} حيث n عدد ذرات الكربون في المركب ويقصد بالتفرع هو استبدال ذرة هيدروجين أو أكثر من على ذرات الكربون في المركب بمجموعة تحتوي على ذرات كربون وهيدروجين .

ألكانات حلقية : هي عبارة عن هيدروكربونات ملتفة يتصل أطراف هيكلها الكربوني ببعض وتتبع القانون العام C_nH_{2n}

التشكل البنائي Structural isomerism : إن التشكل هو ظاهرة واسعة الانتشار في المركبات العضوية وتعني وجود أكثر من صيغة بنائية لصيغة جزيئية واحدة .

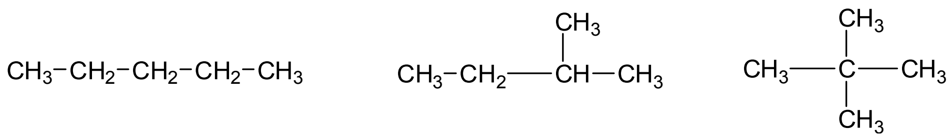
المتشكلات الهيكلية Skeletal isomers: هي متشكلات تختلف في الهيكل الكربوني فمثلا الصيغة الجزيئية C_4H_{10} يكون لها الصيغتين البنائيتين التاليتين : -



<u>2-1</u> ما هي المتشكلات الهيكلية للصيغة الجزيئية C_5H_{12} ؟

لإيجاد المتشكلات يجب تحديد نوع الألكانات أولا من خلال التعويض في القانون العام للألكانات الحلقية وغير الحلقية . من الصيغة الجزيئية $n = 5$

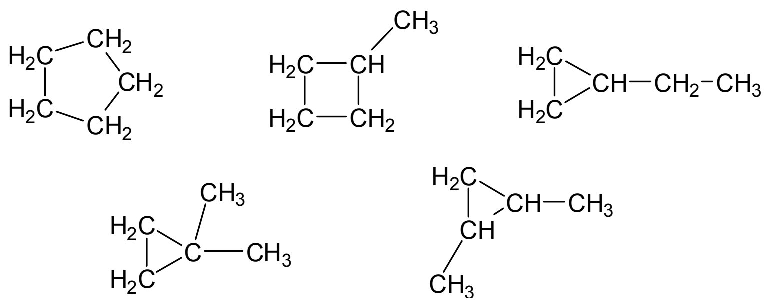
$C_5H_{12} = C_5H_{5x2+2} = C_nH_{2n+2}$ □ ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية وهذا يعني أن جميع المتشكلات غير حلقية .



<u>2-2</u> ما هي المتشكلات المتوقعة للصيغة الجزيئية C_5H_{10} ؟

$C_5H_{12} = C_5H_{5x2+2} = C_nH_{2n+2}$ لا ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية .

$C_5H_{10} = C_5H_{5x2} = C_nH_{2n}$ □ ينطبق عليها القانون العام للألكانات الحلقية أي أن جميع المتشكلات تكون حلقية .



<u>ملاحظة</u>

- *يطلق على المتشكلات اسم isomers المشتق من اللغة اليونانية isos+meros وتعني " تتكون من نفس الأجزاء "*
- *يزداد عدد المتشكلات بزيادة عدد ذرات الكربون في الصيغة الجزيئية والجدول التالي يوضح عدد متشكلات الألكانات الممكنة لبعض الصيغ الجزيئية .*

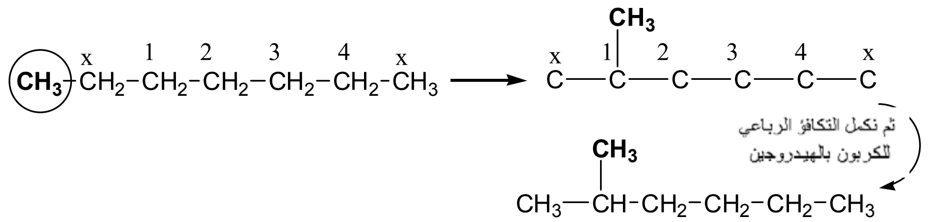
عدد المتشكلات	الصيغة الجزيئية	عدد المتشكلات	الصيغة الجزيئية
75	$C_{10}H_{22}$	5	C_6H_{14}
4,347	$C_{15}H_{32}$	9	C_7H_{16}
366,319	$C_{20}H_{42}$	18	C_8H_{18}
4,111,846,763	$C_{30}H_{62}$	35	C_9H_{20}

3-2 ما هي كل المتشكلات المتوقعة للصيغة الجزيئية C_7H_{16} ؟

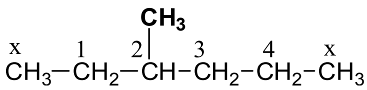
ينطبق عليها القانون العام للألكانات غير الحلقية ويكون المتشكل الأول هو سلسلة غير متفرعة

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

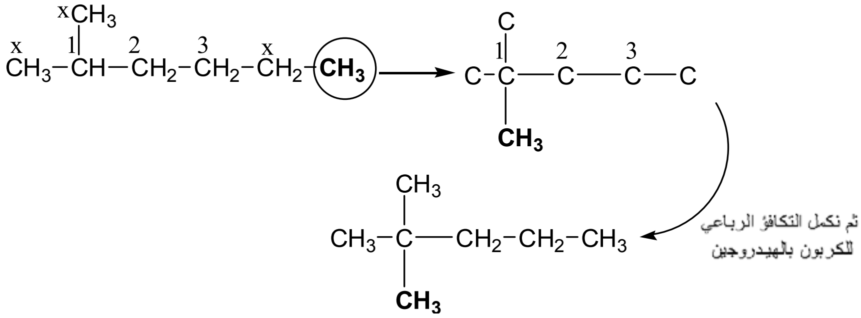
من المتشكل الأول نوجد المتشكل الثاني بتغيير موقع أحدى مجموعات CH_3 الطرفية حيث تستبعد ذرة الكربون المجاورة لها والطرفية فيكون هناك أربع مواقع يمكن استبدال المجموعة عليها كما يلي :-

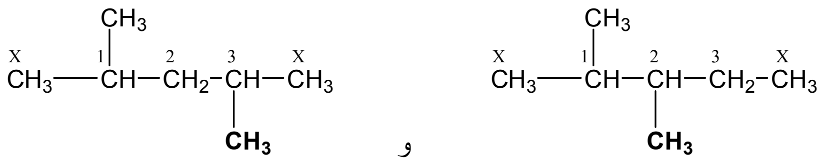


ولإيجاد المتشكل الثالث ننقل مجموعة CH_3 على ذرة الكربون رقم 2 بنفس الطريقة

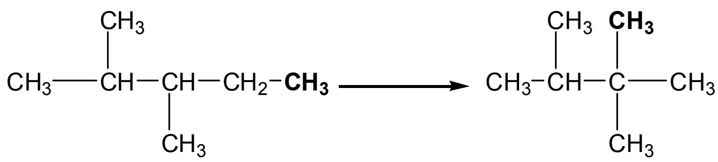


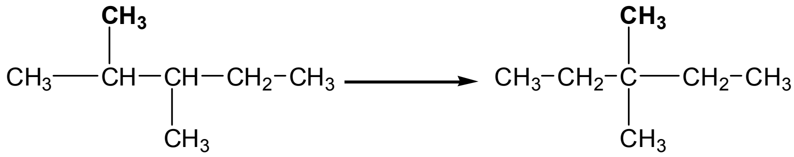
وعند وضع المجموعة في الموقع رقم 3 يكون هو نفس المتشكل الثالث ولكن من اتجاه معاكس وكذلك عند وضعها على ذرة الكربون رقم 4 يكون هو نفس المتشكل الثاني لذا يجب إيجاد باقي المتشكلات الأخرى من أحد المتشكلين الثاني أو الثالث فمثلا من المتشكل الثاني وبنفس الطريقة نستبدل مجموعة CH_3 البعيدة عن التفرع .



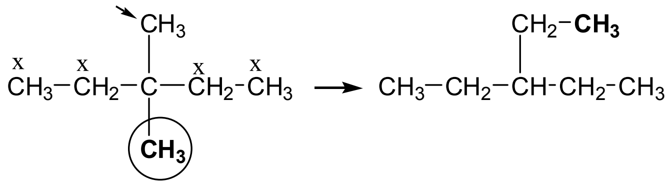


من المتشكل السادس نوجد المتشكل السابع والثامن بنفس الطريقة :-





ومن المتشكل الثامن نحصل على المتشكل التاسع كما يلي :-



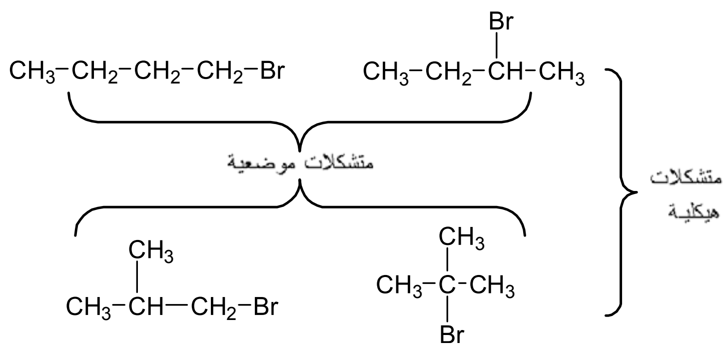
<u>4-2</u> ميز بين المصطلحين التاليين : النظير ـ المتشكل ؟

النظير Isotope : هي ذرات لأي عنصر لها نفس العدد الذري ولكنها تختلف في عدد النيوترونات .

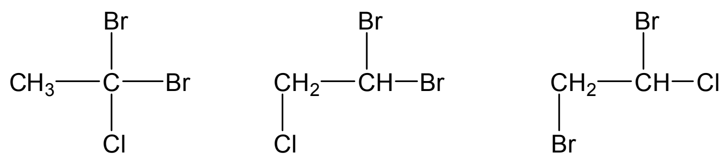
المتشكل Isomers : هو جزئ له نفس الصيغة الجزيئية لجزئ أخر يختلف عنه في الصيغة البنائية .

المتشكلات الموضعية Positional isomerism : هي متشكلات تختلف في موضع المجموعة غير الكربونية أو في موضع المجموعة الوظيفية من دون تغيير في الهيكل الكربوني .

5-2 ما هي متشكلات الصيغة الجزيئية C_4H_9Br ؟ ثم وضح أي منها تمثل متشكلات موضعية وأي منها تمثل متشكلات هيكلية ؟



6-2 ما هي جميع المتشكلات الموضعية للصيغة الجزيئية $C_2H_3Br_2Cl$ ؟

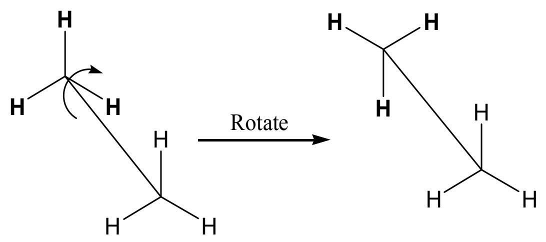


التشكل الفراغي في الألكانات Stereochemistry of Alkanes : التشكل الفراغي هو فرع من فروع الكيمياء الذي يهتم بدراسة الشكل ثلاثي الأبعاد للجزيئات " Three-dimensional " الناتج عن وضع الجزئ في الفراغ .

الهيئات Conformations : توجد في الألكانات غير الحلقية حيث يكون الدوران حول روابط C-C دوران حر أي غير مقيد free rotation بمعنى أن ذرات الهيدروجين أو المجموعات المتصلة بذرات الكربون تكون في حالة تبادل مستمر بين الهيئات الممكنة بسرعة كبيرة ولا تمثل هذه الهيئات متشكلات وذلك بسبب صعوبة فصلها .

هيئات الإيثان conformation of ethane

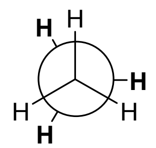
يعرف هذا التمثيل للهيئات بهيئة الحصان **Sawhorse representations** وفيه تظهر الرابطة **C-C** بزاوية منحرفة وروابط **C-H** بوضوح كبير على ذرتي الكربون .



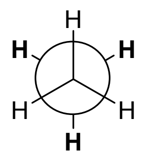
أن هذه الهيئات الناتجة من الدوران حول الرابطة C-C لا حصر لها وهي غير متساوية في الطاقة وبالتالي غير متساوية في الثبات وتسمى كل واحدة منها Conformer والتي اشتقت من كلمتي (**confor**mational iso**mer**) وهناك هيئتان رئيسيتان هما :-

1 - هيئة الخسوف Eclipsed conformation : هي أقل الهيئات ثباتا وأعلاها طاقة لأن التنافر بين أزواج الإلكترونات الرابطة يكون أعلى ما يمكن بسبب قرب روابط C-H من بعضها .

يعرف هذا التمثيل بإسقاط نيومان **Newman projections** نسبة للعالم **Melvin S. Newman** وفيه تظهر الرابطة **C-C** مباشر من نهايتها وتمثل ذرتي الكربون بدائرة **Circle**



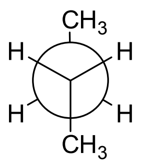
2 - هيئة الانفراج Staggered conformation : هي أكثر الهيئات ثباتا لأنها أقل طاقة بسبب بعد الذرات أو المجموعات عن بعضها .



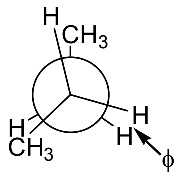
يوجد بين هاتين الهيئتين عدد لا حصر له من الهيئات تسمى Skew conformation

تحليل الهيئة Conformational analysis : هو عبارة عن دراسة تغيرات الطاقة المرافقة لدوران المجموعات حول رابطة أحادية .

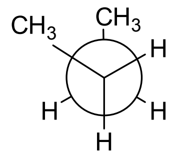
تحليل هيئة البيوتان (الدوران حول الرابطة C_2-C_3) : CH_3-CH_2-CH_2-CH_3



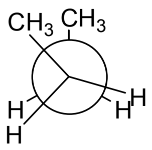
(I) Anti



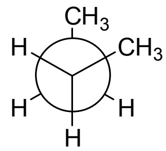
(II) Eclipsed



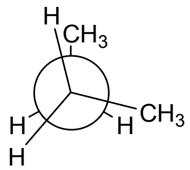
(III) Gauche



(IV) Eclipsed



(V) Gauche



(VI) Eclipsed

الهيئة المتعاكسة Anti : هي الهيئة التي تكون فيها مجموعتي المثيل متعاكستين تماما وبناءا علية تكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .

الهيئة المائلة Gauche :هي الهيئة التي تكون فيها مجموعتي الميثيل متقاربتان من بعضهما أكثر من أنصاف أقطار فاندرفال مما يجعل قوى فاندرفال قوة تنافر (بسبب قرب السحب الإلكترونية في المجموعتين) وبالتالي تكون هذه الهيئة أعلى في الطاقة من الهيئة المتعاكسة وأقل ثباتا .

<u>ملاحظة</u>

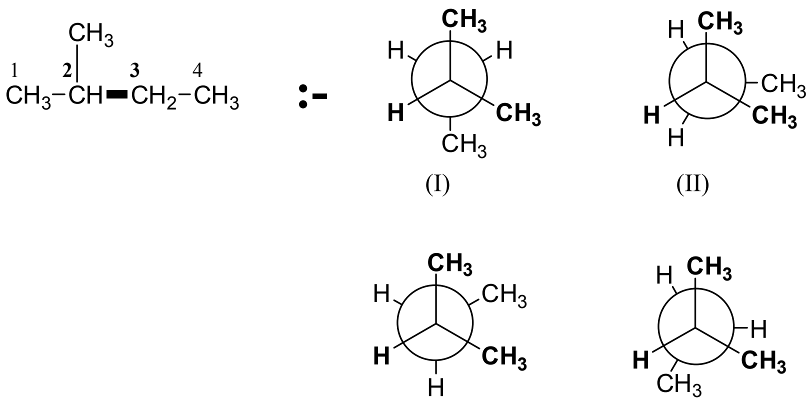
- *أنصاف أقطار فاندرفال Van der Waals Radii : هي نصف المسافة بين النواتين عند الاتزان وتمثل نصف قطر الذرة .*

إن الهيئتين المتعاكسة والمائلة لا تحتويان على إجهاد التوائي Torsion strain وذلك لأن المجموعات تكون في وضع متبادل فتصبح أقل الهيئات في الطاقة و أكثرها استقرارا .

الإجهاد الالتوائي كان يعرف سابقا بإجهاد بيتزر Pitzer strain ينشأ هذا الإجهاد عند وجود مجموعتين X , Y مستبدلتين على ذرتين كربون متجاورتين C_1 , C_2 وتكون كل منهما على زاوية الدوران أو الالتواء Dihedral angle ∅ بحيث تكون قيمة الزاوية " $0 < ∅ < 60°$ " ويكون الإجهاد الإلتوائي أعلى ما يمكن عند الزاوية صفر .

هيئة الخسوف Eclipsed : هي الهيئة التي تكون فيها المجموعات أو الذرات في وضع متطابق أو متقابل ويوجد بها إجهاد التوائي بالإضافة إلى قوة التنافر بين المجموعات أو الذرات وبالتالي تكون الهيئة (IV) أعلى الهيئات طاقة وأقلها ثباتا .

7-2 ارسم بإسقاط نيومان هيئات المركب 2-Methyl butane للدوران حول الرابطة C_2-C_3 ؟ وهل محصلة العزم القطبي لها تساوي صفرا أم لا ؟ ثم وضح أي الهيئات تكون الأكثر ثباتا ؟



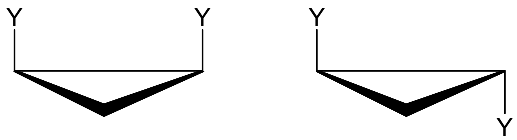
(I) (II)

(III) (IV)

الهيئة الأكثر استقرارا هي رقم (I) . ومحصلة العزم القطبي لها لا تساوي صفرا .

التشكل الهندسي في الألكانات الحلقية :-

التشكل الهندسي Geometric isomerism : في الألكانات الحلقية يكون الدوران حول روابط C-C مقيد فيكون للجزيئات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة والربط الداخلي الواحد توزيع مختلف للذرات أو المجموعات في الفراغ فإذا كانت المجموعتين على نفس الجانب من الحلقة يسمى بالمتشكل الجانبي cis وإذا كانت على جانبين متعاكسين يسمى بالمتشكل القطري trans



cis isomer trans isomer

هيئات الألكانات الحلقية Conformation of cycloalkanes

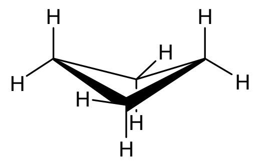
في الألكانات الحلقية يكون تهجين ذرات الكربون sp^3 ولكن زوايا الربط في الألكانات الحلقية الثلاثة الأولى أقل من زوايا الهرم الرباعي وبالتالي تعاني هذه الحلقات من إجهاد يعرف بالإجهاد الزاوي Angle strain

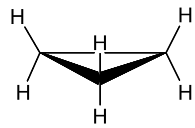
الإجهاد الزاوي كان يعرف سابقا بإجهاد بايير Baeyer strain نسبة للعالم Adolf Von Baeyer وهو الإجهاد الناتج من الضغط على الزوايا فعند انحراف الزوايا C-C-C عن القيمة المثلى للهرم الرباعي يحدث ضغط وتمدد لهذه الزوايا فينشأ هذا الإجهاد .

البروبان الحلقي : تكون قيم الزوايا الداخلية 60^o تقريبا فيؤدي ذلك لضعف الروابط عن روابط الألكانات العادية لأن امتزاج الأفلاك يكون أقل فاعلية .

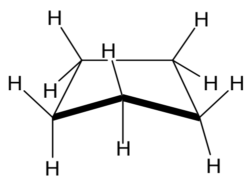
البيوتان الحلقي : الزوايا الداخلية تقريبا 88^o وله إجهاد زاوي أقل من البروبان الحلقي ولكنه يملك إجهاد التوائي أكبر وذلك بسبب احتواء الحلقة على هيدروجين أكثر وهذا يؤدي إلى تساوي الإجهاد الكلي للمركبين تقريبا .

لقد أظهرت الدراسات أن البيوتان الحلقي ليس مسطحا تماما بل منحني قليلا حيث تحيد ذرة كربون عن مستوى الذرات الثلاثة الأخرى بحوالي 25^o تقريبا فيؤدي هذا الانحناء إلى زيادة الإجهاد الزاوي وإنقاص الإجهاد الالتوائي .


110 kJ/mol


114 kJ/mol

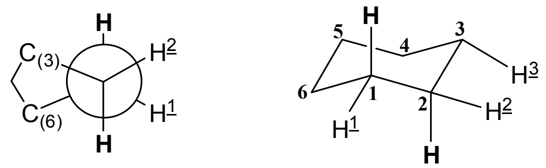
البنتان الحلقي : له زوايا ربط داخلية تساوي 108^o تقريبا فهي بذلك تقترب من زوايا الهرم الرباعي ويخلو تقريبا من الإجهاد الزاوي حيث تساوي الطاقة الكلية للإجهاد 26 kJ/mol وهو غير مسطح بل منحني قليلا لأن في الوضع المسطح تكون جميع ذرات الهيدروجين في وضعية الخسوف مما يؤدي إلى إجهاد التوائي عال ويمتاز الوضع المنحني بإجهاد زاوي والتوائي منخفضين مما يجعله في مستوى ثبات الهكسان الحلقي



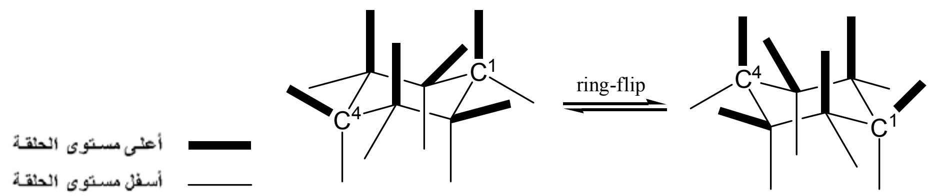
8-2 اشرح لماذا يكون المركب cis-1,2-Dimethyl cyclobutane أقل ثباتا من المتشكل trans بينما يكون cis-1,3-Dimethyl cyclobutane أعلى ثباتا من المتشكل trans ؟
لأن لكل من المركبين -trans-1,3 , -cis-1,2 تأثير إجهاد عبر الحلقة .

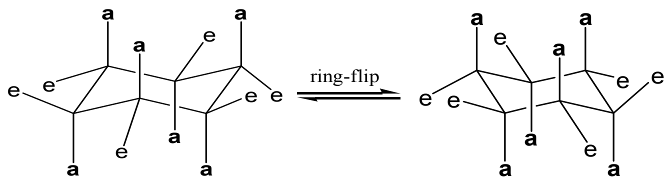
هيئات الهكسان الحلقي : يعتبر من أهم الهيدروكربونات الحلقية المشبعة حيث أنه أكثرها ثباتا ، ويوجد للهكسان الحلقي هيئتين أساسيتين هما : هيئة الكرسي Chair وهيئة القارب Boat وفي كل من الهيئتين تكون زوايا الرابطة C-C-C 109.28^{o} تقترب من زوايا الهرم الرباعي .

هيئة الكرسي هي الهيئة الأكثر ثباتاً والتي يكون بها أقل قيمة للإجهاد الالتوائي ويظهر ذلك من خلال إسقاط نيومان ونموذج الجزئ molecular models على الرابطة C_1-C_2



إن ذرات الهيدروجين المحورية تكون على ذرات كربون متجاورة وتكون ذرات الهيدروجين **H** في وضعية trans ونتيجة لتأثير زاوية التنافر تكون الزاوية **H-C_1-C_2-H** هي 180^{o}
يوجد في الهكسان الحلقي 12 رابطة C-H تكون 6 منها فوق مستوى الحلقة و 6 تحت مستوى الحلقة وتكون 6 روابط في وضعية محورية axial و 6 في وضعية استوائية equatorial كما يتضح من الشكل التالي :-





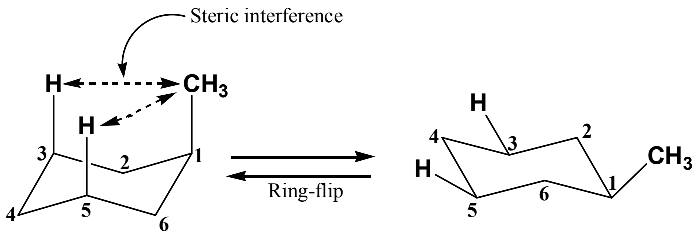
الجدول التالي يوضح العلاقة بين ذرات الهيدروجين على الحلقة :-

الوضعية عند انقلاب الحلقة ring-flip →		وضعية ذرات الهيدروجين في هيئة الكرسي		
وضعية trans	وضعية cis	وضعية trans	وضعية cis	موقع الهيدروجين
a,a or e,e	e,a or a,e	e,e or a,a	a,e or e,a	1,2-
e,a or a,e	a,a or e,e	a,e or e,a	e,e or a,a	1,3-
a,a or e,e	e,a or a,e	e,e or a,a	a,e or e,a	1,4-

الإجهاد المجسامي Steric strain أو **إجهاد فاندرفال** : ينشأ هذا الإجهاد عند اقتراب ذرة أو مجموعة مستبدلة X من ذرة أو مجموعة مستبدلة أخرى Y فيعاني الجزئ من قوى تنافر فاندرفال وبالتالي يميل الجزئ إلى الهيئة التي تكون فيها X و Y متباعدتان قدر الإمكان .

هيئات الهكسان الحلقي أحادي الاستبدال Monosubstituted

مثال : Methyl cyclohexane يوجد هيئتين محتملتين لهذا المركب هما :-

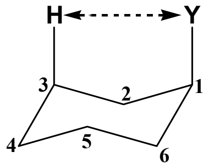


(I) axial (II) equatorial

إن الهيئة (II) هي الأكثر ثباتا حيث تكون مجموعة المثيل في وضع استوائي (**e**) والهيئة (I) هي الأقل ثباتا لأن مجموعة المثيل اقرب لذرات الهيدروجين على C_3 , C_5 فتصبح قوى فاندرفال قوى تنافر أي يعاني الجزئ من تأثير 1,3-Diaxial و يزداد الإجهاد المجسامي بزيادة حجم المجموعة أو الذرة المستبدلة والجدول التالي يوضح ذلك :-

1,3-diaxial interaction

Y	$kJmol^{-1}$
-F	0.5
-Cl	1.0
-Br	1.0
-OH	2.1
$-CH_3$	3.8
$-CH_2CH_3$	4.0
$-CH(CH_3)_2$	4.6
$-C(CH_3)_3$	11.4
$-C_6H_5$	6.3
-COOH	2.9
-CN	0.4



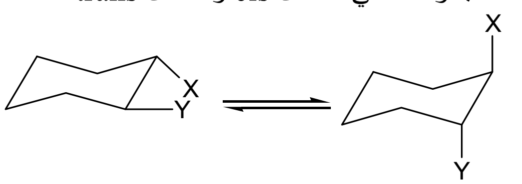
9-2 لماذا يكون التأثير الناتج عن مجموعة CN (Cyano) قليل جدا ؟

لأنها تقع على خط مستقيم C≡N

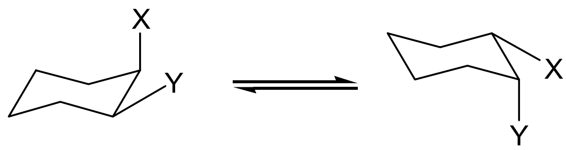
هيئات الهكسان الحلقي ثنائي الاستبدال Disubstituted

مثال : 1,2-Dimethyl cyclohexane

يوضح الشكل التالي وضعية المجموعات في متشكل cis ومتشكل trans



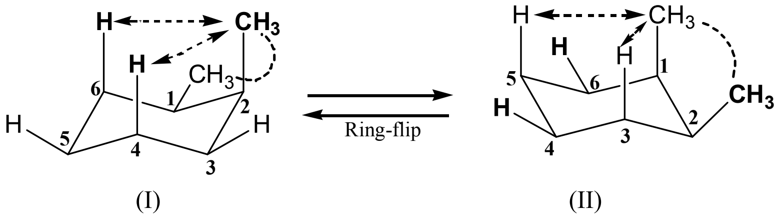
trans, diequatorial   trans, diaxial



cis , equatorial Y
axial X

cis , axial Y
equatorial X

في المتشكل cis تكون المجموعتين على نفس الجانب من الحلقة ويكون هناك هيئتان مختلفتان لهيئة الكرسي كما في الشكل التالي :-



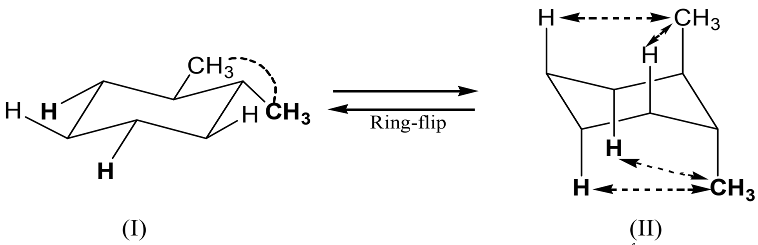
الهيئة (I) : مجموعة المثيل التي على C_2 تكون في وضعية محورية وبالتالي تعاني من تأثير 1,3-diaxial مع ذرات الهيدروجين على C_6 ,C_4

الهيئة (II) : هي الهيئة الناتجة من انقلاب الحلقة وبها مجموعة المثيل على C_1 في وضعية محورية وتعاني من تأثير 1,3-diaxial مع ذرات الهيدروجين على C_5 , C_3

من خلال القيم في الجدول نجد أن الهيئتين متساويتين في الطاقة الكلية للإجهاد المجسامي .

$$(CH_3\text{-}H : 2 \times 3.8 = 7.6 \text{ kJ/mol}) + 3.8 = 11.4 \text{ kJ/mol}$$

في المتشكل trans تكون المجموعتان على جانبي الحلقة ويوجد كذلك هيئتين هما :-

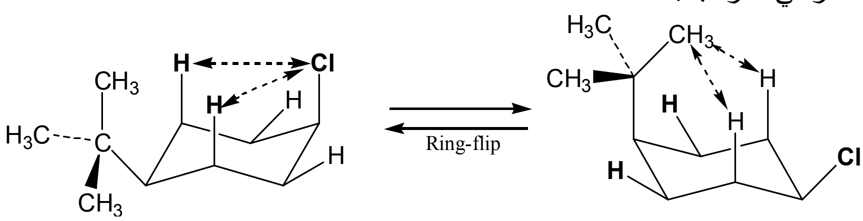


نلاحظ من الشكل السابق أن هاتين الهيئتين تختلفان عن هيئتي متشكل cis حيث يكون في الهيئة (I) مجموعتي المثيل في وضعية استوائية ويكون التأثير الوحيد هو الناتج عن مجموعة المثيل المائلة (3.8kJ/mol) وبالتالي تكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .

الهيئة (II) تعاني من تأثير 1,3-diaxial على جانبي الحلقة فيكون مقدار الطاقة الكلية الناتجة عن الإجهاد المجسامي هو : $4 \times 3.8 = 15.2$ kJ/mol

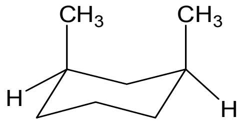
<u>10-2</u> ما هي الهيئة الأكثر استقرارا للمركب cis-1-tert-butyl-4-chloro cyclohexane ؟

نرسم هيئة الكرسي للمركب :

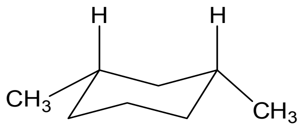


في الهيئة التي على اليسار تكون مجموعة $C(CH_3)_3$ استوائية وذرة الكلور محورية فتكون الطاقة الكلية الناتجة عن الإجهاد المجسامي هي ($2 \times 1.0= 2.0$ kJ/mol) فتكون هي الهيئة الأكثر استقرارا .
الهيئة التي على اليمين تكون فيها مجموعة $C(CH_3)_3$ في وضعية محورية وذرة الكلور في وضعية استوائية وتكون الطاقة الناتجة عن الإجهاد المجسامي هي ($2 \times 11.4 = 22.8$ kJ/mol)

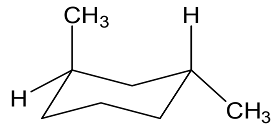
11-2 وضح بالرسم هيئات المركب 1,3-Dimethyl cyclohexane بحيث تكون مجموعتي المثيل في وضعية محورية Diaxial ، وضعية استوائية diequatorial ، واحدة محورية والأخرى استوائية ؟



Diaxial



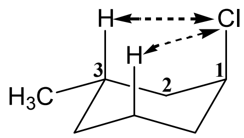
Diequatorial



Axial - equatorial

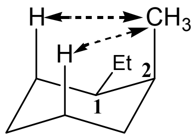
12-2 ارسم الهيئة الأكثر ثباتا للجزيئات التالية ؟ ثم احسب مقدار الإجهاد المجسامي الناتج عن تأثير 1,3-diaxial strain في كل جزئ ؟

1) trans-1-Chloro-3-methyl cyclohexane



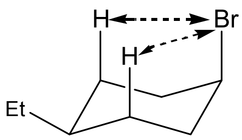
Cl-H : $2 \times 1.0 = 2.0$ $kJmol^{-1}$

2) cis-1-Ethyl-2-methyl cyclohexane



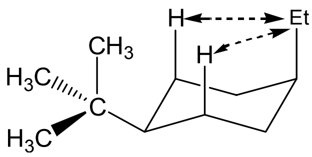
$2CH_3$-H : $2 \times 3.8 = 7.6$ $kJmol^{-1}$
one gauche interaction $+ 3.8$ $kJmol^{-1}$
$= 11.4$ $kJmol^{-1}$

3) cis-Bromo-4-ethyl cyclohexane



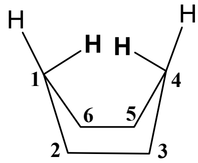
2Br-H : $2 \times 1.0 = 2.0$ $kJmol^{-1}$

4) cis-1-tert-Butyl-4-ethyl cyclohexane



2Et-H : $2 \times 4.0 = 8.0$ $kJmol^{-1}$

هيئة القارب Boat conformation : هي الهيئة الأعلى في الطاقة والأقل ثباتا وذلك لأنها لا تخلو من الإجهاد الالتوائي الناتج من وضعية الخسوف لذرات الهيدروجين وكذلك قرب ذرتي الهيدروجين على كربون C_1 , C_4 مما يجعلهما يعانيان من تنافر فاندرفال أو ما يعرف بتأثير السارية flag pole (أو إجهاد عبر الحلقة) أو تأثير 1و4 1,4-interaction

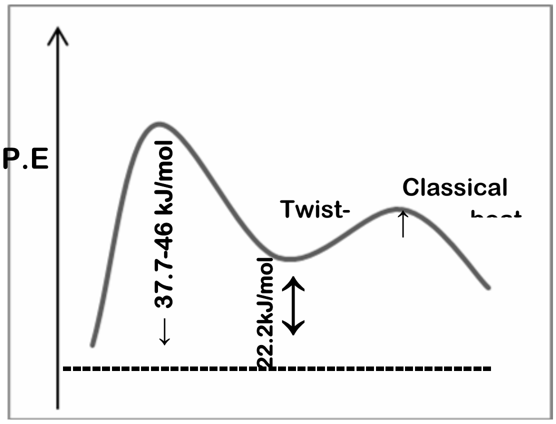


إن هيئة القارب هيئة مرنة أي قابلة للانثناء حيث تنحرف بسهولة إلى أشكال عديدة يكون فيها الهيدروجين في وضعية الخسوف بينما تكون هيئة الكرسي مقاومة للانحراف (قاسية rigid تجاه الانحراف) .

تتحول هيئة القارب إلى هيئة مائلة twist-boat لكي تتخلص من الإجهاد الالتوائي وتقلل من تأثير السارية فتصبح أقل طاقة من هيئة القارب وأعلى طاقة من هيئة الكرسي .

<u>ملاحظة</u>

- *يصعب فصل الهيئات الثلاثة للهكسان الحلقي لأن أقل طاقة تمتلكها الجزيئات حتى عند درجة حرارة الغرفة تؤدي إلى حدوث ما يقارب 10^6 تحول / ثانية من هيئة لأخرى .*
- *عند إعطاء هيئة الكرسي طاقة كافية لتتحول إلى هيئة القارب فأن بعض الزوايا لابد وأن يحدث لها تشوه ويكون مقدار الطاقة اللازمة لذلك 37.7- 46 kJ/mol تقريبا .*
- *إن طاقة هيئة القارب الملتوي أقل من طاقة هيئة القارب التقليدية بمقدار 6.7kJ/mol وطاقة هيئة الكرسي أقل من طاقة هيئة القارب الملتوي بمقدار 22.2kJ/mol تقريبا .*



تسمية الألكانات Nomenclature of alkanes : بعد تصنيف المركبات العضوية استحدثت طريقة لتسميتها وفق نظام عالمي متفق عليه بين الكيميائيون تعرف بالتسمية النظامية .

التسمية النظامية Systematic name : تعرف مختصرا بنظام IUPAC وهي تمثل الأحرف الأولى من الكلمات International Union of Pure and Applied Chemistry وتعني نظام الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية ويتكون الاسم في هذا النظام من ثلاث مقاطع كما يلي :-

Prefix	......	Parent	......	Suffix
بادئة : توضح موقع وعدد المستبدلات		الاسم الأساسي : يوضح عدد ذرات الكربون في المركب		لاحقة : توضح نوع المجموعة الوظيفية في المركب

ألكانات السلسلة المتتالية Homologous series : تتشابه في الخواص الكيميائية وتختلف في الخواص الفيزيائية والفارق بين كل مركب والذي يليه وحدة بنائية ثابتة وهي methylene CH_2 ويسمى كل مركب في هذه السلسلة متتالي Homolog's وفيما يلي الأسماء الأساسية للمركبات على حسب عدد ذرات الكربون :-

عدد ذرات الكربون	الاسم الأساسي	عدد ذرات الكربون	الاسم الأساسي
1	meth	9	non
2	eth	10	dec
3	prop	11	undecane
4	but	12	dodecane
5	pent	13	tridecane
6	hex	20	icosane
7	hept	21	henicosane
8	oct	30	triacontane

قواعد تسمية الألكانات غير الحلقية

1. عند تسمية الألكانات غير المتفرعة straight-chain يسبق الاسم الأساسي بحرف n وهو اختصار لكلمة normal ثم تضاف اللاحقة ane وهي نهاية كلمة alk**ane**

2. عند تسمية الألكانات المتفرعة branched-chain يجب اختيار أطول سلسلة متصلة وتعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون فيها .

3. ترقم السلسلة من أقرب ذرة كربون طرفية للمجموعة المستبدلة ويكتب اسم هذه المجموعة قبل الاسم الأساسي مع تحديد موقعها بكتابة رقم ذرة الكربون المستبدلة عليها .

4. عند وجود سلسلتين متساويتين في الطول يجب اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات .

5. عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة من نفس النوع تسبق ببادئة توضح عدد هذه المجموعات فمثلا : ثنائي di , ثلاثي tri , رباعي tetra , خماسي penta وهكذا .

6. عند وجود أكثر من مجموعة أو ذرة من نفس النوع مستبدلة على السلسلة يكرر الرقم لكل واحدة .

7. عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة يتم كتابة أسماء المجموعات على حسب التسلسل الهجائي للحروف ويكون الترقيم من أقرب تفرع .

8. عند وجود مجموعتين مختلفتين مستبدلتين على السلسلة ومتكافئتين في الموقع ترقم السلسلة بحيث تأخذ المجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم الأصغر .

9. لا تدخل المقاطع di , tri , ... ضمن التسلسل الهجائي عند كتابة أسماء المجموعات .

10. يجب أن يكون عدد الأرقام الظاهرة في الاسم مساوياً لعدد التفرعات أو المستبدلات في السلسلة .

ملاحظة

- *لبعض التراكيب أسماء شائعة تميزها مثل التركيب $(CH_3)_2CH\text{-}R$ إذا كانت R غير متفرعة يعد كل ذرات الكربون في المركب ويسبق بالمقطع Iso وإذا كانت R متفرعة يسمى المركب تسمية نظامية .*

- *يسمى التركيب $(CH_3)_4C$ عن طريق عد جميع ذرات الكربون ثم يسبق بالمقطع Neo فيصبح Neopentane*

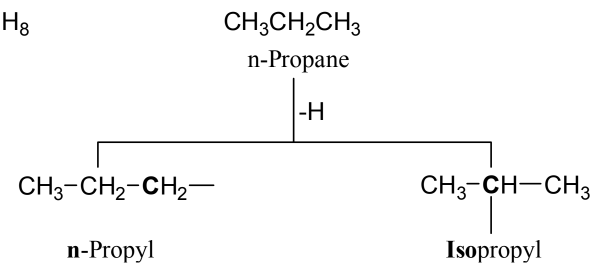
مجموعة الألكيل Alkyl group : هي مجموعة أحادية التكافؤ لا توجد منفردة وتشتق نظريا من الألكان المقابل بنزع ذرة هيدروجين واحدة ويرمز لها بالرمز R ويشتق اسم مجموعة الألكيل من اسم الألكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yl من نهاية كلمة ألكيل .

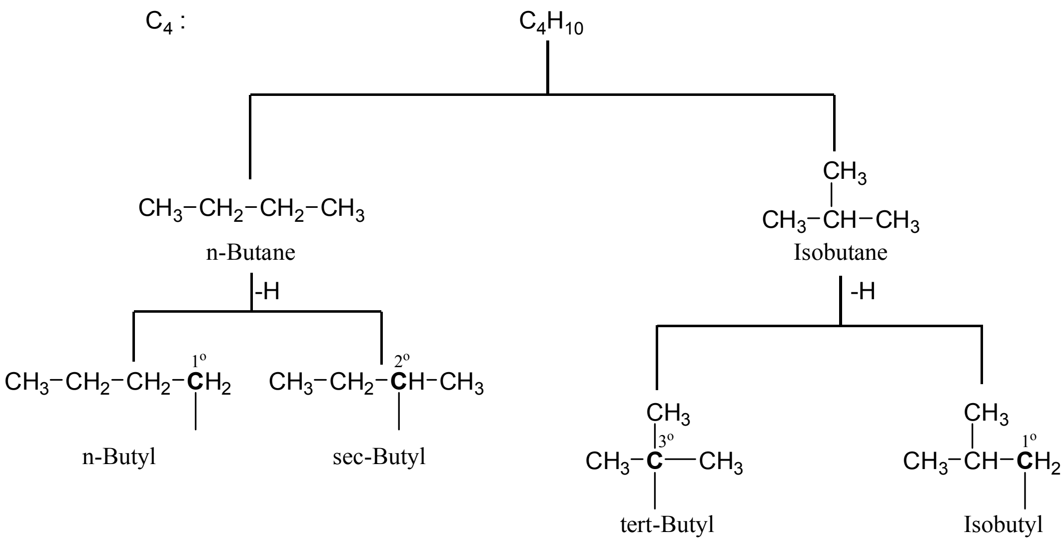
$$\underset{\text{alk}\underline{\textbf{ane}}}{C_nH_{2n+2}} \xrightarrow{-H} \underset{\text{alk}\underline{\textbf{yl}}}{C_nH_{2n+1}}$$

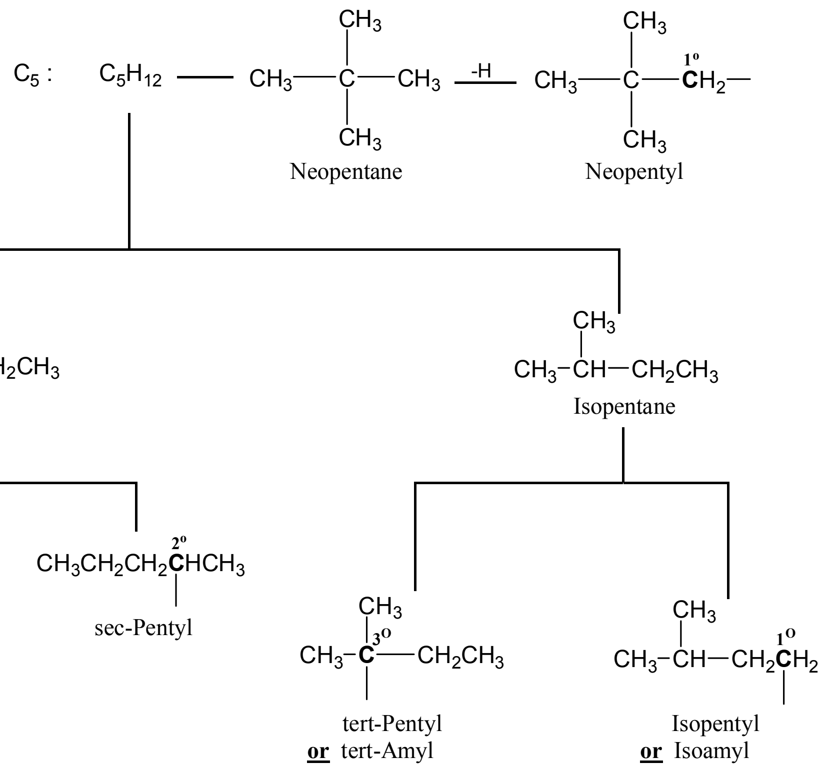
$$C_1 : \underset{\text{Meth}\textbf{ane}}{CH_4} \xrightarrow{-H} \underset{\text{Meth}\textbf{yl}}{-CH_3} \rightarrow \text{Me}$$

$$C_2 : \underset{\text{Ethane}}{C_2H_6} \xrightarrow{-H} \underset{\text{Ethyl}}{-C_2H_5} \rightarrow \text{Et}$$

$C_3 : C_3H_8$




C4 :
C4H10
CH3–CH2–CH2–CH3
n-Butane
-H
CH3–CH2–CH2–CH2
n-Butyl
CH3–CH2–CH–CH3
sec-Butyl
CH3–CH–CH3
Isobutane
-H
CH3–C–CH3
tert-Butyl
CH3–CH–CH2
Isobutyl


C5 :
C5H12
CH3–C–CH3
Neopentane
-H
CH3–C–CH2–
Neopentyl
CH3CH2CH2CH2CH3
n-Pentane
CH3CH2CH2CH2CH2
n-Pentyl
CH3CH2CH2CHCH3
sec-Pentyl
CH3–CH–CH2CH3
Isopentane
CH3–C–CH2CH3
tert-Pentyl
or tert-Amyl
CH3–CH–CH2CH2
Isopentyl
or Isoamyl

<u>**ملاحظة**</u>

- *ثانوي (Secondary (sec : تعني أن مجموعة الألكيل مرتبطة عن طريق ذرة كربون متصلة بذرتين كربون ويرمز لها بالرمز 2^o*

- *ثالثي (Tertiary (tert : وتعني أن مجموعة الألكيل مرتبطة عن طريق ذرة كربون ثالثية (متصلة بثلاث ذرات كربون) ويرمز لها بالرمز 3^o*

- *يرمز لذرة الكربون الأحادية Primary بالرمز 1^o ولذرة الكربون الرباعية Quaternary بالرمز 4^o*
- *يوصف الهيدروجين بأنه أولي وثانوي وثالثي على حسب ذرة الكربون المرتبط بها .*

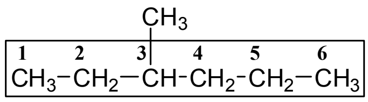
أمثلة على تسمية الألكانات :-

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

n-Butane

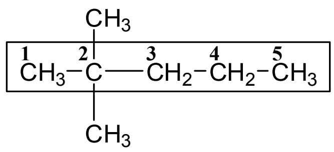
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

n-Heptane



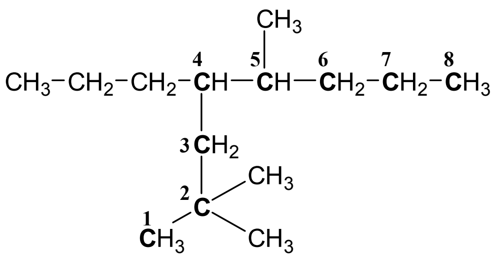
3-Methyl hexane

السلسلة الرئيسية ـ داخل المستطيل ـ تعطى الاسم الأساسي وأي مجموعة خارجه تكون مجموعة مستبدلة (مجموعة ألكيل)



2,2-Dimethyl pentane

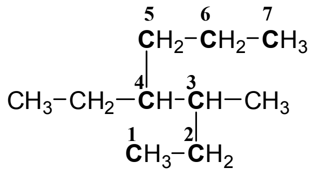
تكرار الرقم لمجموعتي الميثيل على نفس ذرة الكربون لتحديد موقعهما واستخدام البادئة **di** لتدل على عددهما (قاعدة **10**)



2,2,5-Trimethyl-4-propyl octane

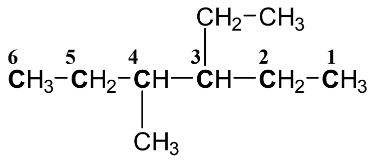
اختيار السلسلة التي تحتوي على أكبر عدد من المستبدلات (قاعدة **4** و**10**)

كتابة أسماء مجموعات الألكيل على حسب الأبجدية (قاعدة **7**)



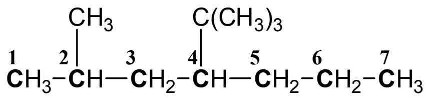
4-Ethyl-3-methyl heptane

المجموعة التي لها أسبقية التسمية تأخذ الرقم الأصغر (قاعدة **8**)



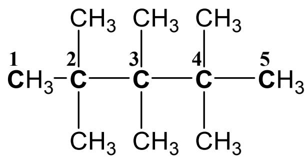
3-Ethyl- 4-methyl hexane

الترقيم من أقرب تفرع وعدم اشتراك البادئة **tert** في الترتيب الأبجدي (قاعدة **9**)

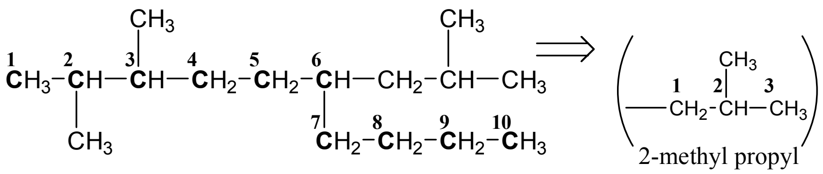


4-tert-Butyl-2-methyl heptane

استخدام البادئة **hexa** لوجود ست مجموعات مثيل وتكرار الرقم لكل مجموعتين على نفس ذرة الكربون .



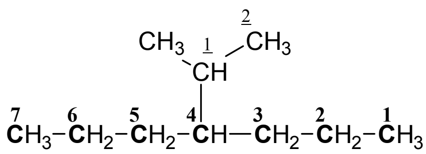
2,2,3,3,4,4-Hexa methyl pentane



2-methyl propyl

6-Isobutyl-2,3-dimethyl decane
or 2,3-Dimethyl-6-(2-methyl propyl) decane

في المثالين السابقين تسمية مجموعة مستبدلة على مجموعة ألكيل مستبدلة على السلسلة الرئيسية .

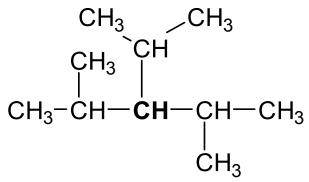


4-Isopropyl heptane
or 4-(1-methyl ethyl) heptane

ملاحظة

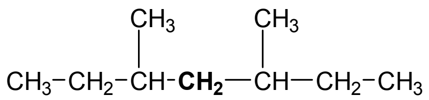
- *يمكن تسمية الألكانات ذات التماثل العالي كمشتقات للميثان فمثلا المركب 3-Ethyl pentane يسمى triethyl methane*

13-2 سم المركبات الآتية كمشتقات للميثان ؟



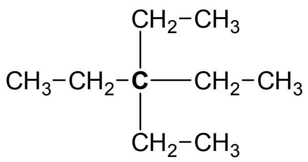
Triisopropyl methane

الاسم النظامي هو 2,4-Dimethyl-3-isopropyl pentane



Di-sec-butyl methane

الاسم النظامي 3,5-Dimethyl heptane



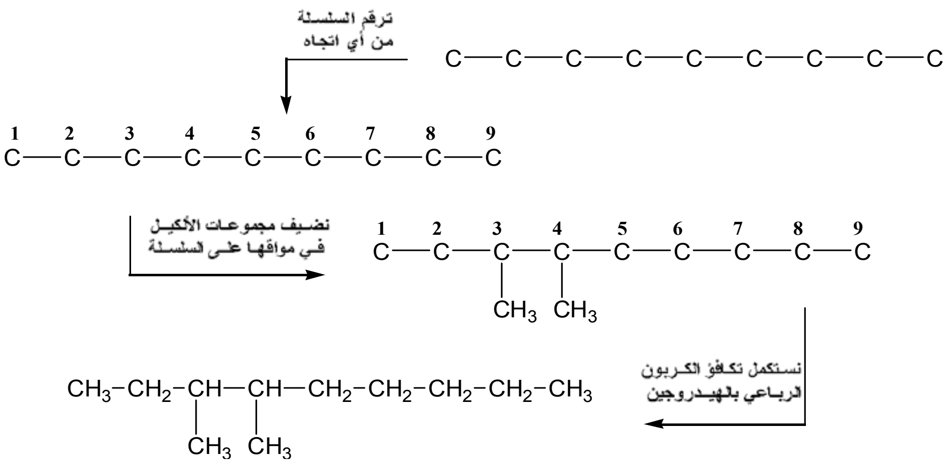
tetra-Ethyl methane

الاسم النظامي 3,3-Diethyl pentane

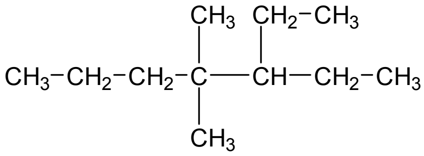
14-2 ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية ؟

(a) 3,4-Dimethyl nonane

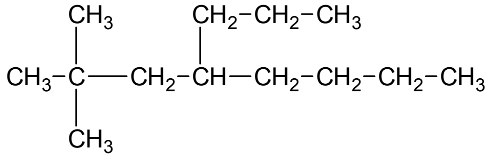
نوجد عدد ذرات كربون السلسلة الرئيسية من الاسم الأساسي nonane = 9



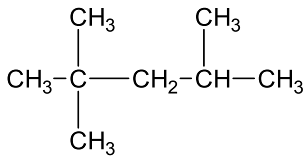
(b) 3-Ethyl-4,4-dimethyl heptane



(c) 2,2-Dimethyl-4-propyl octane



(d) 2,2,4-Trimethyl pentane



تسمية الألكانات الحلقية Nomenclature of cycloalkanes

1. يسبق الاسم الأساسي بكلمة حلقي " Cyclo "

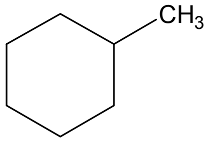
2. عند وجود أكثر من مجموعة مستبدلة يتم تحديد مواقعها بحيث تأخذ أصغر أرقام ممكنة مع مراعاة الأبجدية .

3. عند ارتباط الحلقة بسلسلة جانبية مفتوحة يعطى الاسم الأساسي على حسب عدد ذرات الكربون كما يلي :-

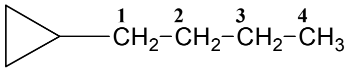
i. إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة **أقل من أو مساوي** لعددها في الحلقة تسمى **السلسلة** كمجموعة مستبدلة .

ii. إذا كان عدد ذرات الكربون في السلسلة **أكثر من** عددها في الحلقة تسمى **الحلقة** كمجموعة مستبدلة .

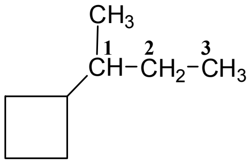
15-2 سم المركبات التالية حسب قواعد IUPAC ؟



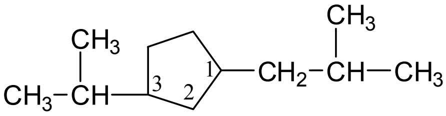
Methyl cyclohexane



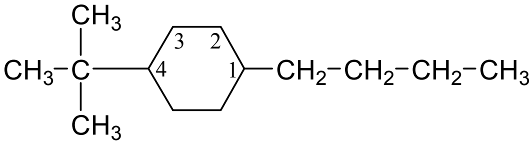
1-Cyclopropyl butane



(1-Methyl propyl) cyclobutane
or sec-Butyl cyclobutane



1-Isobutyl-3-isopropyl cyclopentane



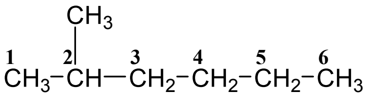
1-n-Butyl-4-tert-butyl cyclohexane

16-2 صوب الخطأ في تسمية المركبات التالية مع كتابة الأسماء النظامية الصحيحة ؟

(a) 1,1-Dimethyl pentane
(b) 3-Methyl-2-propyl hexane
(c) 4,4-Dimethyl-3-ethyl pentane
(d) 5-Ethyl-4-methyl hexane

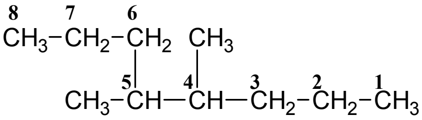
للإجابة على هذا السؤال يجب رسم التركيب البنائي كما في السؤال ثم إعادة تسمية المركب وفقا لنظام الإيوباك .

(a) يجب اختيار أطول سلسلة



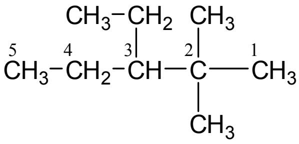
2-Methyl hexane

(b) اختيار أطول سلسلة



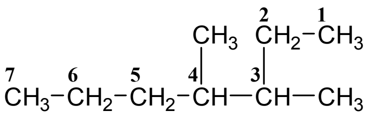
4,5-Dimethyl octane

(c) الترقيم من أقرب تفرع



3-Ethyl-2,2-dimethyl pentane

(d) اختيار أطول سلسلة



3,4-Dimethyl heptane

مصادر الألكانات يعتبر النفط Petroleum : المصدر الرئيسي للألكانات وهو عبارة عن مخلوط معقد من المركبات العضوية معظمها ألكانات وخليط من الهيدروكربونات الأخرى بالإضافة لمركبات الأكسجين والنيتروجين والكبريت .

تكرير النفط Petroleum refining : هي عبارة عن عمليات فصل فيزيائية يتم فيها الحصول على عدة نواتج مختلفة لمكونات النفط .

أهم عمليات تكرير النفط :-

1 ـ **التقطير** Distillation : يتم فيه فصل النفط فصلا جزئيا اعتمادا على اختلاف مكوناته في درجة التطاير ولا يتم فصل مكوناته فصلا كاملا لأنها عملية غير اقتصادية حيث يوجد أكثر من 500 مكون من أجزاء النفط تغلي دون 200^{o}م وبناءا عليه يكون كل جزء من أجزاء النفط عبارة عن مخلوط من ألكانات لها درجات غليان متقاربة وهي مخاليط صالحة للاستخدام كوقود وزيوت تشحيم وغيرها .

2 ـ **التكسير** Cracking : هي عملية كيميائية تهدف لتحويل بعض أجزاء البترول إلى جازولين وهناك نوعان من التكسير هما :-

i. **التكسير المحفز** Catalytic cracking : يتم تسخين خليط الهيدروكربونات التي تحتوي على 12 ذرة كربون أو أكثر إلى درجات حرارة عالية 500-700^{o}م في وجود حفاز فتتكسر وتنتج جزيئات أصغر ولكن أكثر تفرعا تتكون من 5 -11 ذرة كربون .

ii. **التكسير الحراري** Thermal cracking : تتم عملية التكسير الحراري بدون حفاز ويكون معظم الناتج من هذه العملية هيدروكربونات غير متفرعة ولا تستخدم الألكينات الناتجة من هذه العملية كوقود وإنما ترسل كمواد خام لتصنيع البلاستك (صـ110ـ) ويفضل التكسير الحراري المحفز لأنه أسرع ويتم عند درجة حرارة أقل ويعطي نسبة أعلى من الجازولين الجيد .

$$\text{alkane} \xrightarrow[\text{with catalysis}]{400\text{-}600^oC} H_2 + \text{smaller alkanes} + \text{alkenes}$$

أهم نواتج عمليات تكرير النفط :-

1. **الغاز الطبيعي** Natural gas : وهو يحتوي على C_1 - C_4 من ذرات الكربون ويكون معدل غليانها أقل من 20^{o}م وتستخدم كغازات للتدفئة (صـ196ـ)

2. **جازولين التقطير البسيط** Straight-run gasoline : وهو يحتوي على C_5 - C_{11} ويكون معدل غليانه من 40-200^{o}م ويستخدم كوقود للمحركات مثل اليجرون Ligroin

3. **الكيروسين** Kerosene : ويحتوي على C_{11} - C_{14} ذرة كربون ومعدل غليانه 175-325^{o}م ويستخدم كوقود لمحركات الطائرات النفاثة (صـ196ـ)

4. **زيت الغاز** " السولار " Gas oil : يحتوي على C_{14} - C_{25} وله معدل غليان 275-500^{o}م ويستخدم وقود لمحركات الديزل diesel engines وهي المحركات التي لا تحتاج لشرارة كهربائية عند بدء اشتعالها .

5. **زيوت التزليق والشمع** Lubricating oils and waxes : تحتوي على أكثر من 20 ذرة كربون ومعدل غليانها 400^{o}م تقريبا وتستخدم كزيوت تشحيم مثل شمع البرافين .

6. **القطران** Asphalt : تحتوي على أكثر من 20 ذرة كربون وهي غير متطايرة وتستخدم في رصف الأسقف والشوارع .

الجازولين Gasoline

هو عبارة عن خليط معقد من الهيدروكربونات يكون معظمها ألكانات والقليل من الهيدروكربونات الأروماتية ولا يوجد به ألكينات أو ألكاينات .

عند تقطير 1 لتر من النفط الخام Crude oil ينتج تقريبا 250 سم^3 من الجازولين ويستخدم كوقود لمحركات الاشتعال الداخلي gasoline engines التي يبدأ اشتعالها بشرارة كهربائية وتضاف الألكانات الناتجة من عملية التكسير إلى الجازولين المتحصل عليه من التقطير البسيط وبالتالي يزداد مردود الجازولين الناتج من النفط الخام .

يخضع الجازولين إلى عملية تسمى **إعادة التشكل** isomerization وهي عملية تزيد من مردود وجودة الجازولين حيث يتم فيها تحويل الألكانات غير المتفرعة إلى متشكلات ذات سلاسل متفرعة فعلى سبيل المثال عندما يمرر pentane على $AlCl_3$ كحفاز عند درجة حرارة 200^{o}م وضغط ينتج المتشكلين المتفرعين : 2-Methyl butane و 2,2-Dimethyl propane

المشكلة الوحيدة لمحركات الاحتراق الداخلي بالنسبة لخليط الجازولين هي الميل إلى الاشتعال المتفجر أوالمقرقع " Knock " أي غير السلس ويعبر عن جودة وقود الجازولين **برقم الأوكتان** Octane number

رقم الأوكتان Octane number

هو عبارة عن مقياس لمقاومة القرقعة يتدرج من الصفر إلى المئة حيث يقارن بين المركبين n-Heptane و 2,2,4-Trimethyl pentane وذلك لأن المركب الأخير يحترق بسلاسة لذا أعطى رقم الأوكتان 100 (يعرف باسم شائع Isooctane **صـ108ـ**) والهبتان العادي أعطى رقم أوكتان صفر لأنه أسوأ أنواع الوقود احتراقا فالجازولين الذي له رقم أوكتان 90 يكون عبارة عن خليط من 90% أيزوأوكتان و 10% من الهبتان العادي وكلما زاد رقم الأوكتان كلما زادت جودة الجازولين .

كان يضاف للجازولين المركب Tetra ethyl lead $Pb(C_2H_5)_4$ كمادة مضادة للقرقعة منذ سنة 1920م حيث يضاف 0.6 جم/1 لتر من الجازولين ويحضر بتسخين كلوريد الإيثيل مع سبيكة من مزيج فلزي الرصاص والصوديوم تحت الضغط .

$$4\,C_2H_5Cl + 4\,Na/Pb \xrightarrow{P} (C_2H_5)_4Pb + 4\,NaCl + 3\,Pb$$

Ethyl chloride Alloy

ولقد تراجع استخدام رباعي إيثيل الرصاص في سنة 1970م لما له من أثر سلبي على البيئة حيث استبدل بهيدروكربونات أليفاتية متفرعة أو مشتقاتها مثل [tert-butyl methyl ether [MTBE (صـ190ـ) أوبهيدروكربونات أروماتية مثل [tricresyl phosphate [TCP (صـ180ـ)

ملاحظة

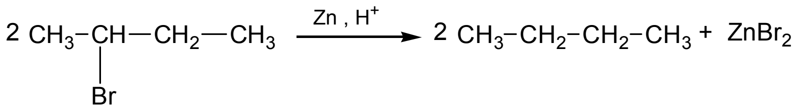
- *يعبر عن جودة وقود الديزل Diesel fuel برقم السيتان Cetane number حيث يعتبر مركب السيتان (Hexadecane) هو الوقود الأفضل وبالتالي يعطي رقم سيتان 100 ويعتبر المركب □-methyl naphthalene (صـ133ـ) الوقود الأسوأ ويعطى رقم سيتان صفرا .*

تحضير الألكانات Synthesis of alkanes : تتميز الطرق الكيميائية للحصول على الألكانات بأنها تعطي الألكان المطلوب وحده أو مع نواتج أخرى يسهل فصلها عنه ومن هذه الطرق :-

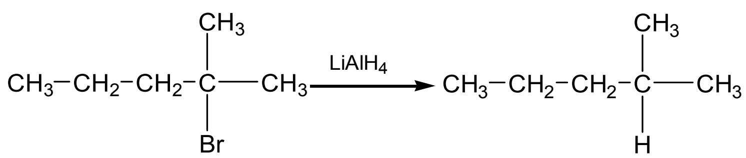
1 ـ **هدرجة الألكينات** Hydrogenation of alkenes : وتعرف بعملية إشباع الألكين وهو تفاعل إضافة الهيدروجين للرابطة الزوجية في وجود عوامل محفزة مسحوقة مثل مساحيق فلزات : النيكل Ni والبلاديوم Pd والبلاتين Pt

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[25^oC]{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

2 ـ **اختزال هاليد الألكيل** Reduction of alkyl halides : يتم اختزال هاليد الألكيل في وجود فلز الخارصين Zinc (Zn) ومحلول حامضي حيث يحل الهيدروجين الأقل كهروسالبية محل الهالوجين الأعلى كهروسالبية لذا يعتبر تفاعل اختزال .



2-Bromo butane n-Butane



$$CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2I \xrightarrow[CH_3COOH]{Zn\ ,\ HCl} CH_3-(CH_2)_{14}-CH_3$$

Cetyl iodide — Hexadecane (Cetane)

متفاعلات جرينار Grignard reagents : اكتشف العالم الفرنسي Victor Grignard سنة 1900م هاليدات الماغنسيوم التي تستخدم في التحضيرات العضوية حيث تحضر هذه المتفاعلات بتفاعل هاليد عضوي مع فلز الماغنسيوم في الإيثر كمذيب عضوي .

$$R-X + Mg \longrightarrow R:\overset{+}{Mg}:\overset{-}{\underset{..}{X}}:$$

R = 1°, 2° , 3° alkyl , aryl , or alkenyl & X = Cl , Br or I

$$\underset{\text{sec-Butyl bromide}}{CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{+\ Mg} \underset{\text{sec-Butyl magnesium bromide}}{CH_3-CH_2-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

3 ـ طريقة كوري ـ هاوس Corey and House : يتم تفاعل ثنائي ألكيل نحاسات الليثيوم R_2CuLi Lithium dialkyl copper مع هاليد ألكيل $R^{\prime}X$ ويعتبر هذا التفاعل من أهم الطرق التي تكون رابطة C-C الأحادية (ليس من الضروري أن تكون مجموعتي الألكيل مختلفتين) .

$$R_2CuLi + R^{`}\text{-}X \longrightarrow R\text{-}R^{`} + RCu + LiX$$

$$\underset{\text{Methyl bromide}}{CH_3-Br} \xrightarrow{2Li} CH_3-Li \xrightarrow{Cu\text{-}Li} \underset{\text{Lithium dimethyl copper}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{-}{Cu}}\ Li^+}$$

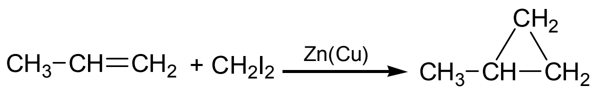
(R_2CuLi called Gilman reagents)

نسبة للعالم Henry Gilman

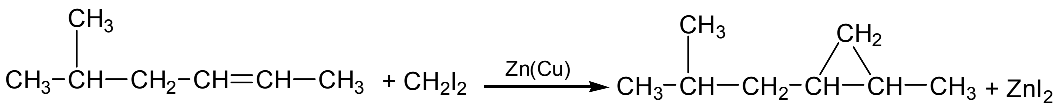
$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\overset{-}{Cu}}\ Li^+ + \underset{\text{n-Octyl iodide}}{CH_3-(CH_2)_6-CH_2I} \longrightarrow \underset{\text{n-Nonane}}{CH_3-(CH_2)_6-CH_2-CH_3} + CH_3Cu + LiI$$

4 ـ اصطناع البروبان الحلقي Cyclopropane synthesis

أ- **تفاعل سيمون ـ سميث** Simmons-Smith reaction : وهو تفاعل يتم فيه معالجة الألكين بـ diiodo methane CH_2I_2 في وجود Zn(Cu)

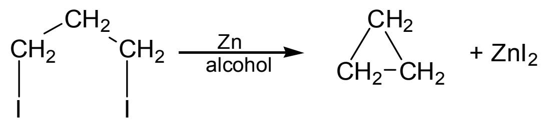


Methyl cyclopropane

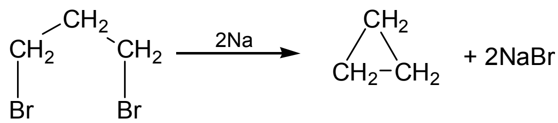


1-Isobutyl-2-methyl cyclopropane

ب- **اختزال هاليدات الألكيل**



1,3-Diiodo propane Cyclopropane



1,3-Dibromo propane Cyclopropane

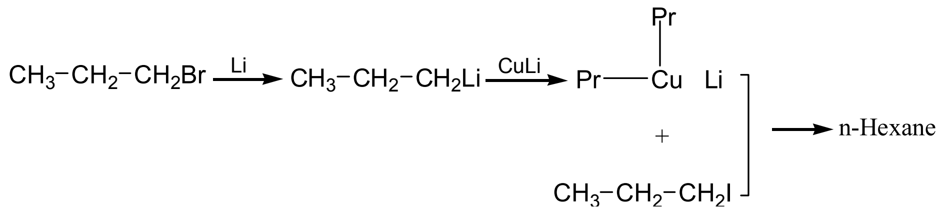
<u>17-2</u> **اشرح كيف تميز بين هاليد ألكيل أولي وثانوي و ثالثي ؟**

عند استخدام نترات الفضة في الإيثانول كمذيب يتكون راسب من هاليد الفضة بسرعة عند درجة حرارة الغرفة مع الهاليد الثالثي بينما يحتاج الهاليد الثانوي لعدة دقائق أما الهاليد الأولي وهاليد المثيل لا يتفاعلان إلا بالتسخين فقط .

<u>18-2</u> **كيف يمكن الحصول على n-Hexane مبتدأ بـالمركبين التاليين ؟**

i) Propyl bromide , ii) Hexyl bromide

1- طريقة كوري ـ هاوس



2 - طريقة جرينار

$$CH_3-(CH_2)_4-CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3-(CH_2)_4-CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} \text{n-Hexane}$$

الخواص الفيزيائية Physical properties

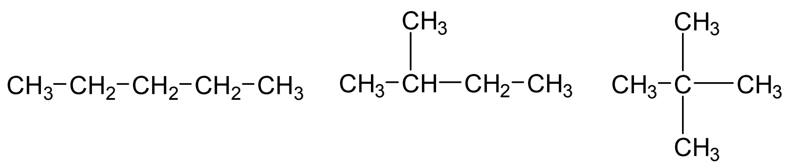
1 - درجة الغليان Boiling point

تزداد درجة الغليان تزايد منتظم بزيادة الوزن الجزيئي بغض النظر عن التركيب البنائي للجزئ .

	CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$
b.p	-162°C	-88°C	-42°C

عند التساوي في الوزن الجزيئي فأن درجة الغليان تعتمد على التركيب البنائي للجزئ كما يلي :-

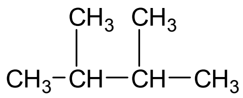
i. تقل درجة الغليان بزيادة التفرع على السلسلة حيث تعمل هذه التفرعات على إبعاد الجزيئات عن بعضها فتقل بذلك قوى فاندرفال فمثلا تكون درجات غليان متشكلات الصيغة الجزيئية C_5H_{12} هي :-

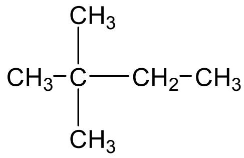


b.p 36°C 28°C 9.5°C

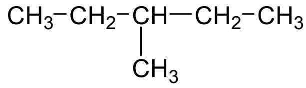
ii. تزداد درجة الغليان بزيادة تماثل جزئ المركب بسبب انتظام شكل جزيئاته .

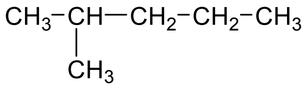
مثال : الصيغة الجزيئية C_6H_{14}





b.p 58°C 50°C





bp 63.3°C 60.3°C

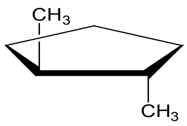
iii. درجة غليان الألكانات الحلقية أعلى من درجة غليان الألكانات غير الحلقية .

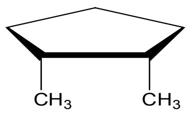
	n-Hexane	Cyclohexane
b.p	69°C	81°C

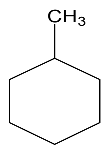
iv. تقل درجة غليان الألكانات الحلقية بوجود مجموعات ألكيل مستبدلة .

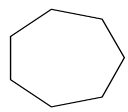
v. درجة غليان المتشكل الهندسي cis أعلى من درجة غليان المتشكل trans

مثال : الصيغة الجزيئية C_7H_{14}









b.p 92°C 99°C 100°C 118°C

2 ـ درجة الانصهار Melting point

تزداد درجة انصهار الألكانات غير الحلقية ذات السلاسل المستقيمة بزيادة الوزن الجزيئي تزايدا غير منتظما كما يظهر من القيم في الجدول التالي :-

عدد ذرات الكربون	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m.p	-183	-172	-188	-138	-130	-95	-91	-57	-54	-30

نلاحظ من القيم السابقة إن الألكانات ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون وكذلك ذات العدد الفردي لها تزايد منتظم مع زيادة الوزن الجزيئي .

عدد ذرات الكربون	1	3	5	7	9
m.p	-183	-188	-130	-91	-54

عدد ذرات الكربون	2	4	6	8	10
m.p	-172	-138	-95	-57	-30

وكذلك الحال بالنسبة للألكانات الحلقية

Cyclopropane	-127^oC	Cyclobutane	-80^oC
Cyclopentane	-94^oC	Cyclohexane	6.5^oC
Cycloheptane	-12^oC	Cyclooctane	14^oC

الألكانات ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون تنتظم بتراص أكبر في الحالة البلورية وبالتالي تكون قوى التجاذب أكبر فترتفع درجة الانصهار أما بالنسبة للألكانات الحلقية فلها درجات انصهار أعلى من الألكانات غير الحلقية المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب تناظرها الأعلى الذي يؤدي إلى تراصها بشكل أكبر في الشبكة البلورية ولدرجة تماسك أطراف الجزئ تأثير على درجة انصهار المركبات العضوية حيث أن الجزيئات ذات التماثل العالي تنتظم بسهولة في الشبكة البلورية وبالتالي تكون ذات درجة انصهار أعلى .

3 - الحالة الفيزيائية Physical state

الألكانات الأربعة الأولى تكون في الحالة الغازية و الألكانات التي تحتوي على عدد ذرات كربون من C_5 - C_{17} تكون سوائل والأكثر من ذلك مواد صلبة .

4 - الذوبانية Solubility

جميع الألكانات الحلقية وغير الحلقية لا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء بسبب ضعف قطبيتها ولكنها تذوب في المذيبات ذات القطبية المنخفضة مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون (الشبيه يذيب الشبيه) وتمتزج الألكانات السائلة فيما بينها بأي نسبة ولها ميل تجاه الدهون والزيوت بسبب لاحتواء الزيوت والدهون على سلسلة هيدروكربونية طويلة لذا تستخدم الألكانات في التنظيف الجاف وإزالة الدهون .

5 - الكثافة Density

كثافتها أقل من كثافة الماء فهي أقل المواد العضوية كثافة .

الخواص الكيميائية Chemical properties

الألكانات مركبات خاملة كيميائيا بسبب قوة الروابط C-C و C-H التي لا تتكسر إلا عند درجات الحرارة العالية ونظرا لتقارب ذرتي الكربون والهيدروجين في قيم الكهروسالبية يجعل روابط C-H ذات قطبية منخفضة جدا وبناءا عليه لا تتأثر الألكانات بالقواعد ، ولعدم وجود إلكترونات حرة في جزيئاتها فهي لا تتأثر بالأحماض المعدنية المركزة في الظروف العادية وكذلك لا تتأثر بالعوامل المؤكسدة لذلك تستخدم الألكانات كمذيبات في تفاعلات المجموعات الوظيفية الأخرى وتمتاز معظم تفاعلات الألكانات بهجوم متفاعل يحتوي على إلكترونات غير رابطة مثل الأكسجين والكلور على الألكان .

1 ـ تفاعل الاحتراق Combustion reaction : هو تفاعل الألكانات مع الأكسجين ويعتبر من أهم تفاعلاتها نظرا لاستخدامها كوقود حيث أن جميع الألكانات قابلة للاشتعال .

الاحتراق الكامل يتم في وفرة من الأكسجين ويعطي غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء وتنطلق طاقة تسمى طاقة الاحتراق .

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + (n+1)\,H_2O + \text{energy}$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + \text{energy}$$

الاحتراق غير الكامل يتم في نقص الأكسجين وينتج أول أكسيد الكربون وبخار ماء وطاقة .

$$C_nH_{2n+2} + \frac{2n+1}{2} O_2 \longrightarrow nCO + (n+1)H_2O + \text{energy}$$

$$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O + \text{energy}$$

ملاحظة

- *إذا كان النقص كبيرا في الأكسجين يتم الحصول على الكربون في صورة سناج (أسود الكربون Carbon black) وهو نقي جدا ويستخدم في صناعة الحبر والطلاء .*
- *يفضل الحصول على الطاقة من الاحتراق الكامل للألكان لأن كمية الطاقة المنبعثة من الاحتراق غير الكامل تكون أقل بكثير من تلك المنبعثة من الاحتراق الكامل بالإضافة لانبعاث غاز CO*

2 ـ تفاعل التكسير (صـ70ـ)

3 ـ تفاعل الهلجنة Halogenation reaction: هو عبارة عن استبدال ذرات الهيدروجين في الألكان بذرات هالوجين وتختلف سرعة التفاعل من هالوجين لأخر حيث يتفاعل الفلور بشدة محدثا انفجار بسبب شدة نشاطه لذلك يخلط الألكان والفلور بغاز خامل مثل الهيليوم Helium ليقلل من شدة التفاعل كما يجب أن يتم التفاعل في وعاء خاص مبطن بحبيبات النحاس التي تعمل على امتصاص الحرارة الناتجة من التفاعل .

ويتفاعل كل من الكلور والبروم مع الألكان في درجة حرارة الغرفة تفاعل متسلسل Chain reaction في وجود الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet UV ويعطي خليط من النواتج حيث يتكون في كل خطوة منتج يعمل كمتفاعل في الخطوة التي تليها ويمتاز هذا التفاعل بالاستبدال المتكرر لأن جميع ذرات الهيدروجين في الألكان قادرة على التفاعل .

لا يتفاعل اليود تحت الظروف العادية لذا يستخدم عامل مؤكسد مثل حمض الأيوديك Iodic acid HIO_3 الذي يعمل على تحويل يوديد الهيدروجين المتكون إلى يود وبالتالي يدفع التفاعل في اتجاه تكوين يوديد المثيل

$$HIO_3 + HI \rightarrow I_2 + H_2O$$

مثال : كلورة الميثان Chlorination of methane

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$$

Chloro methane

$$CH_3Cl + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + HCl$$

Dichloro methane

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CHCl_3 + HCl$$

Trichloro methane
(Chloroform)

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CCl_4 + HCl$$

Tetrachloro methane
(Carbon tetrachloride)

ملاحظة

- *يمكن التحكم في النواتج عن طريق التحكم في نسب المتفاعلات فعند استخدام زيادة من الميثان يتم الحصول على نسبة عالية من كلوروميثان وعند استخدام زيادة من الكلور يتم الحصول على رباعي كلوروميثان بنسبة عالية .*

Halogenation of higher Alkanes هلجنة الألكانات العليا

إن الهلجنـة الأحاديـة للألكانـات العليـا تـؤدي إلـى تكـوين خليط مـن النـواتج يتوقـف عـددها علـى عـدد أنـواع الهيدروجين بها .

عند كلورة ألكان يحتوي على خليط من هيدروجين أولـي وثـانوي بحيث تكـون جميـع ذرات الهيـدروجين فـي كل نوع متكافئة فأن الكلورة تتبع ثبات الجذر الحر .

$$CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[25^oC]{light} \underset{45\ \%}{CH_3-CH_2-CH_2-Cl} + \underset{55\ \%}{CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H-CH_3}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[light\ ,\ 25^oC]{h\nu} \underset{28\%}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_3} + \underset{72\%}{CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-CH_2-CH_3}$$

عنـد الكلـورة الأحاديـة للألكانـات التـي تحتـوي علـى خليط مـن أنـواع مختلفـة مـن الهيـدروجين تتكـون نـواتج لا تتبع ثبات الجذر الحر وتفسير ذلك هو أن الكلور يتميز تفاعلـه بالسرعة والشدة حيث يتفاعل علـى أسـاس طاقات تفكك الروابط ونظرا لأن الفارق في مقدار هذه الطاقات ليس كبيرا جدا فأن الكلور لا يستطيع التمييـز بين أنواع الهيدروجين الثلاثـة لذا يكـون غيـر انتقـائي Nonselective علـى العكـس مـن البـروم الـذي يكـون تفاعله أبطأ وأكثر انتقائيـة Selectivity من حيث التمييز بـين أنـواع الهيـدروجين علـى الرغم من أنـه أقل فاعلية من الكلور .

الجدول التالي يوضح قيم طاقات التفكك لروابط : C-Br , C-Cl

bond	D (kJ mol^{-1})	bond	D (kJ mol^{-1})
CH_3CH_2-Cl	338	CH_3CH_2-Br	285
$(CH_3)_2$CH-Cl	339	$(CH_3)_2$CH-Br	274
$(CH_3)_3$C-Cl	330	$(CH_3)_3$C-Br	263

قيم الفاعلية النسبية عند الكلورة :-

Relative reactivity toward chlorination : $R_3CH > R_2CH_2 > RCH_3$

5 3.8 1

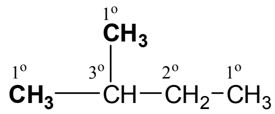
مثال / حساب نسب نواتج الكلورة الأحادية للمركب n-Butane $\overset{1^o}{CH_3}-\overset{2^o}{CH_2}-\overset{2^o}{CH_2}-\overset{1^o}{CH_3}$

$$6\times1 + 4\times3.8 = 6 + 15.2 = 21.2$$

$$\%\ \text{1-Chloro butane} = \frac{\text{No } 1^o \text{ H x reactivity}}{21.2} \times 100 = \frac{6}{21.2} \times 100 = 28.3\ \%$$

$$\%\ \text{2-Chloro butane} = \frac{\text{No } 2^o \text{ H x reactivity}}{21.2} \times 100 = \frac{15.2}{21.2} \times 100 = 71.7\ \%$$

19-2 تنبأ بنسب متشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركب 2-Methyl butane ؟



$$9 \times 1 + 2 \times 3.8 + 1 \times 5 = 9 + 7.6 + 5 = 21.6$$

$$\%\ \text{2-Chloro-3-methyl butane} = \frac{7.6}{21.6} \times 100 = 35.2\ \%$$

$$\%\ \text{2-Chloro-2-methyl butane} = \frac{5}{21.6} \times 100 = 23.1\ \%$$

النسبة المتوقعة لإحلال الكلور محل الهيدروجين الأولي هي :

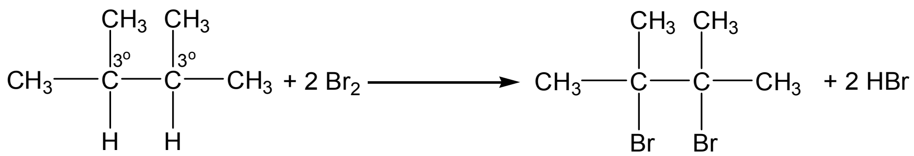
$$= \frac{9}{21.6} \times 100 = 41.7\ \%$$

- المركب يحتوي على نوعين من الهيدروجين الأولي فأن النسبة المتوقعة لكل نوع تكون كما يلي :

$$\%\ \text{1-Chloro-2-methyl butane} = \frac{6}{9} \times 41.7 = 27.8\ \%$$

$$\%\ \text{1-Chloro-3-methyl butane} = \frac{3}{9} \times 41.7 = 13.9\ \%$$

مثال / يوضح انتقائية البروم حسب فاعلية الهيدروجين ($3^oH > 2^oH > 1^oH$) ؟



2,3-Dimethyl butane — 2,3-Dibromo-2,3-dimethyl butane

100 % Yield

الفريونـات Freons **:** هي عبارة عن غازات أو سوائل ذات درجات غليان منخفضة تعرف بمركبات Chloro fluoro carbons CFC ولها استعمالات واسعة في الصناعة حيث تستخدم كمواد دافعة في علب الرش وتستعمل في المبردات والمجمدات ومكيفات الهواء .

$$\underset{\text{Cloroform}}{CHCl_3} \xrightarrow[SbF_5]{HF} \underset{\substack{\text{Freon-21} \\ \text{b.p} \quad 9^oC}}{CHCl_2F} \xrightarrow[SbF_5]{HF} \underset{\substack{\text{Freon-22} \\ -40^oC}}{CHClF_2}$$

$$CCl_4 \xrightarrow[SbF_5]{HF} \underset{\substack{\text{Freon-11} \\ \text{b.p} \quad 23.7^oC}}{CCl_3F} \xrightarrow[SbF_5]{HF} \underset{\substack{\text{Freon-12} \\ -29.8^oC}}{CCl_2F_2} \xrightarrow[SbF_5]{HF} \underset{\substack{\text{Freon-13} \\ -81.1^oC}}{CClF_3}$$

يستخدم فريون 12 كمادة تبريد ويستخدم خليط من فريون 11 ، 12 ، 114 ($CClF_2CClF_2$) لدفع الضباب في الهواء الجوي وكمبيد حشري ومزيل للروائح الكريهة وكرغوة للحلاقة ورذاذ للشعر وغيرها .

كل مركبات CFC غير سريعة الاشتعال ولها بعض الكفاءة في إطفاء الحرائق ولكن المركبات الأكثر استعمالا لهذا الغرض هي التي تحتوي على البروم مثل $CBrClF_2$, $CBrF_3$

يستخدم فريون -22 في تحضير رباعي فلورو إيثيلين المستخدم في تحضير التفلون (صـ111ـ)

$$2\ CHClF \xrightarrow{600^oC} \underset{\text{tetra-Fluoro ethylene}}{F_2C{=}CF_2} + 2\ HCl$$

لقد تراجع استعمال الفريونات لما لها من أضرار على طبقة الأوزون فبسبب استقرارها فهي لا تتحلل ولا تتحطم كيميائيا بسهولة وتنتشر ببطء نحو الجو فتصل إلى طبقة الستراتوسفير التي تحتوي على طبقة الأوزون المكون لعنصر الأكسجين والتي تحمي الأرض من الأشعة الفوق بنفسجية UV وعندما يمتص الأوزون أشعة UV فأنه يتحول إلى أكسجين ذري وجزئ أكسجين كما يلي :

$$O_3 \xrightarrow{UV} O_2 + O$$

تعمل أشعة UV على تكوين ذرات كلور بالجذور الحرة من الفريونات فتتحد ذرات الكلور مع الأوزون لينتج كلور أحادي الأكسيد وجزئ أكسجين مما يؤدي إلى تناقص طبقة الأوزون .

$$CF_2Cl_2 \xrightarrow{UV} {\cdot}CF_2Cl + Cl{\cdot}$$

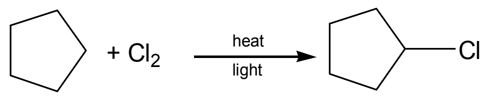
$$Cl{\cdot} + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

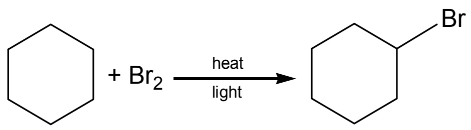
$$ClO + O \longrightarrow Cl{\cdot} + O_2$$

تعمل ذرة الكلور الناتجة على تحطيم جزيئات أوزون أخرى بشكل مستمر .

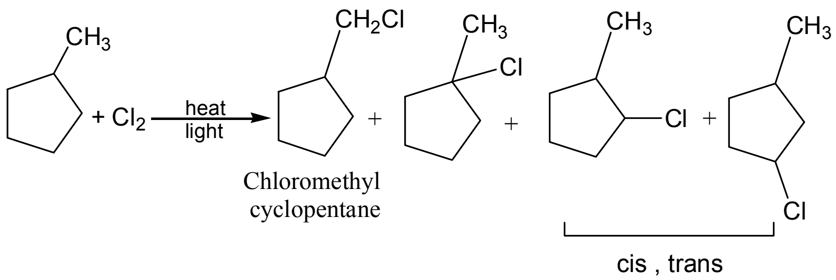
Reactions of cycloalkanes تفاعلات الألكانات الحلقية

Halogenation الهلجنة

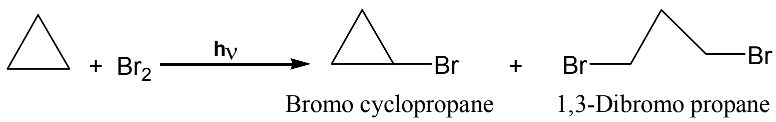


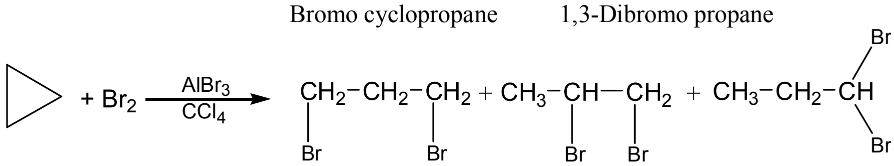


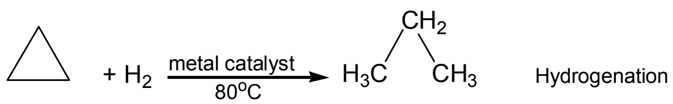
عند هلجنة ألكان حلقي مستبدل ينتج خليط من النواتج كما يلي :-

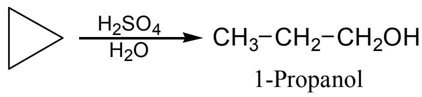


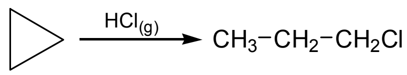
تفاعلات فتح الحلقة Ring-opening : يتم فتح الحلقة بالانشطار غير المتجانس لرابطة سيجما حيث تفتح حلقة البروبان بسهولة بسبب الإجهاد العالي في الحلقة الذي يضعف الرابطة C-C

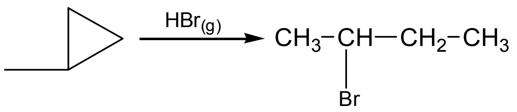


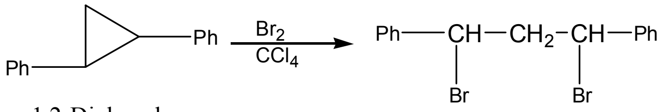












1,2-Diphenyl cyclopropane   1,3-Dibromo-1,3-diphenyl propane

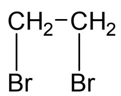
<u>20-2</u> ما هو عدد متشكلات المركب Trichloro ethane ؟ و ما هي النواتج التي يمكن الحصول عليها من كلورة المركبات التالية : a) 1,1-Dichloro ethane , b) 1,2-Dichloro ethane ؟

عدد متشكلات Trichloro ethane هو متشكلين فقط .

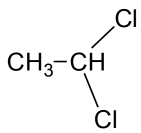
a) 1,1,1-Trichloro ethane & 1,1,2-Trichloro ethane , b) 1,1,2- Trichloro ethane

<u>21-2</u> أعطي مثالا على كل من :-

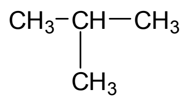
1. هاليد ثنائي متجاور vicinal
2. ألكيل ثنائي الهاليد على نفس ذرة الكربون (تؤمي) Geminal dihalide .
3. هيدروكربون صيغته الجزيئية C_4H_{10} لا توجد به مجموعة ميثيلين ($-CH_2-$)
4. هيدروكربون صيغته الجزيئية C_5H_{12} جميع الهيدروجين فيه متكافئ .
5. سلسلة هيدروكربونية قصيرة وتسمى نظاميا بحيث يكون الإيثان فيه مستبدلا عليها .
6. هاليد ألكيل صيغته الجزيئية C_4H_9Cl جميع الهيدروجين فيه متكافئ .

1.


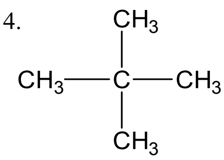
1,2-Dibromo ethane

2.


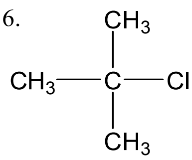
1,1-Dichloro ethane

3.


Isobutane

4.


5. 3-Ethyl pentane

6.


22-2 أي مركب من كل زوج من الأزواج التالية يملك درجة غليان أعلى ولماذا ؟

a) Heptane ; 3,3-Dimethyl pentane
b) 2,3-Dimethyl hexane ; 2,4-Dimethyl hexane
c) n-Hexyl bromide ; n-Heptyl bromide
d) n-Hexyl iodide ; n-Heptyl chloride
e) 1,1-Dichloro ethane ; 1,2-Dichloro ethane
f) 1,2-Dichloro propane ; 1,3-Dichloro propane

a. Heptane أقل استبدالا .
b. 2,3-Dimethyl hexane السلسلة غير المستبدلة أطول .
c. n-Heptyl bromide أعلى في الوزن الجزيئي .
d. n-Hexyl iodide أعلى في الوزن الجزيئي .
e. 1,2-Dichloro ethane لأن في جزيئات geminal يكون التنافر أكبر بين روابط C-X
f. 1,3-Dichloro propane لأن روابط C-X أبعد وتنافر أقل .

ملاحظة

- *درجة غليان الألكانات المستبدلة بالهالوجينات (هاليد الألكيل) أعلى من درجة غليان الألكانات المقابلة لأنها تصبح أعلى في الوزن الجزيئي وتكون جزيئاتها قطبية .*
- *تزداد درجة غليان هاليد الألكيل مع زيادة الوزن الجزيئي لذرة الهالوجين وزيادة حجم الألكيل المستبدل .*
- *كلما زادت السلسلة الجانبية للألكيل في التفرع كلما قلت درجة الغليان .*
- *درجات غليان فلوريدات الألكيل أقل من درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي فمثلا : 1-Fuloro butane , n-Pentane*

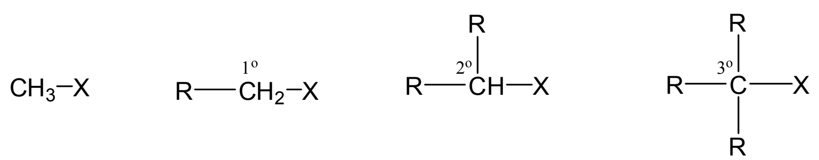
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-F$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

b.p 32°C   b.p 36°C

الوزن الجزيئي 76   *الوزن الجزيئي 72*

بسبب القطبية العالية للرابطة C-F يكون هناك تجاذب قليل بين جزيئات فلوروألكان حيث تعجز هذه الروابط عن الاقتراب من بعضها نظرا للتنافر فيما بينها ومع روابط C-H

- *تصنف هاليدات الألكيل على حسب نوع ذرة الكربون المتصلة بها إلى أولية وثانوية وثالثية.*



Methyl   Primary   Secondary   Tertiary

أسئلة

23-2 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية :-

1) 2-Methyl-5-(1,2-dimethyl propyl) nonane
2) 2,2-Dimethyl-4-propyl octane
3) 1,3-Dibromo-5-methyl cyclohexane
4) Di-tert-Butyl methane
5) Triisobutyl methane
6) tert-n-Butyl methane
7) 3-Ethyl-6-isopropyl-4-tert-butyl nonane
8) 4-tert-Butyl-2,2,6,6-tetra-methyl heptane
9) 1-Cyclopropyl-4-isopropyl cyclohexane
10) 2-Bromo-4-iodo-2,4-dimethyl hexane
11) 4-(1,1-Dimethyl ethyl) octane

24-2 أعطي تحلل الاحتراق لمركب 84.2% كربون و15.8% هيدروجين .

أ ـ ما هي الصيغة الأولية للمركب ؟

ب ـ إذا علمت أن الوزن الجزيئي للمركب هو 144 فأوجد الصيغة الجزيئية ؟

ج ـ ما هي الصيغة البنائية والاسم النظامي للمركب إذا علمت أن كل ذرات الهيدروجين فيه متكافئة ؟

25-2 صوب الخطأ في الأسماء النظامية للمركبات التالية :-

1) 2-tert-Butyl-4,5-dimethyl hexane , 2) Isobutane
3) 5-Methyl-3-ethyl heptane , 4) 3-Methyl-2-propyl hexane
5) 4,4-Dimethyl-3-ethyl pentane , 6) 3-Dimethyl pentane
7) 1-Chloro-3-ethyl-4-methyl cyclohexane

26-2 ما هو بناء واسم الألكان أو السايكلوألكان الذي تنطبق عليه المعلومات المبينة في كل حالة :-

1. الصيغة C_5H_{12} فيها ذرة هيدروجين ثالثية واحدة فقط .
2. الصيغة C_5H_{12} فيها هيدروجين أولي وثانوي فقط .
3. الصيغة C_6H_{14} فيها هيدروجين أولي وثالثي فقط .
4. متشكلان لبروميد ألكيل لهما الصيغة الجزيئية C_4H_9Br
5. ثلاث متشكلات لبروميد ألكيل ثانوي لهما الصيغة الجزيئية $C_5H_{11}Br$

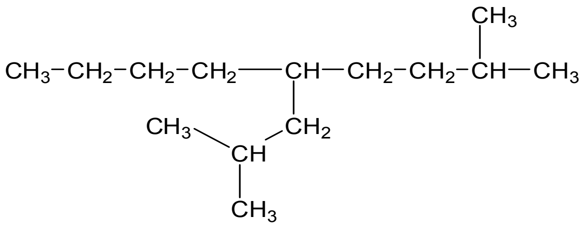
27-2 صنف صيغ الألكانات التالية إلى صيغ:- أولية ـ جزيئية ـ بنائية ؟

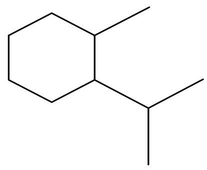
C_4H_{10} , C_2H_5 , $(CH_3)_3CH$, C_6H_{14} , C_3H_7 , $CH_3CH_2CH_2CH_3$, C_8H_{18}

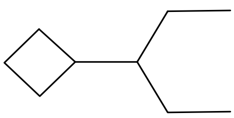
28-2 أي مركب من كل زوج من الأزواج التالية يملك درجة غليان أعلى ولماذا ؟

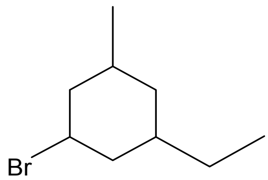
a) 1,2-Dichloro butane ; 2,2-Dichloro butane
b) 1,4-Dichloro butane ; 2,3-Dichloro butane
c) 1,1-Dichloro propane ; 1,2-Dichloro propane
d) Trichloro methane ; tetrachloro methane
e) 2-Methyl heptane ; Octane
f) 2,3-Dimethyl hexane ; 2,2,3,3-tetramethyl butane
g) Methyl cyclopentane ; Cyclohexane

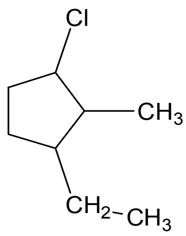
29-2 ما هو الاسم النظامي للمركبات التالية ؟

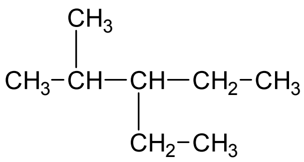


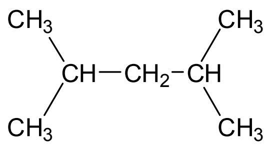


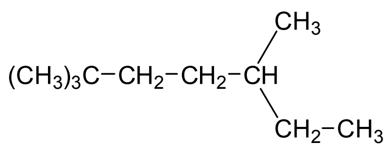












30-2 ارسم هيئات الكرسي للمركبات التالية مع تحديد الهيئة الأكثر ثباتا ؟

i) trans-1,4-dimethyl cyclohexane
ii) trans-1,2-dichloro cyclohexane
iii) cis-1,3-tert-butyl cyclohexane

31-2 تنبأ بنسب متشكلات نواتج الكلورة الأحادية للمركبات التالية ؟

i) Propane
ii) Isobutane
iii) 2,2,3-Trimethyl butane
iv) 2,3-Dimethyl butane

ثانيا / الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة

الألكينـات Alkenes :هـي هيـدروكربونات غيـر مـشبعة تحتـوي علـى رابطـة C=C ثنائيـة وتعـرف باسـم الأوليفينات Olefins وتعتبر مشتقة من الألكانات بنزع ذرتي هيدروجين مـن جزئ الألكان المقابل وتنقسم إلى :-

أ- **ألكينات غير حلقية** وتتبع القانون العام C_nH_{2n}

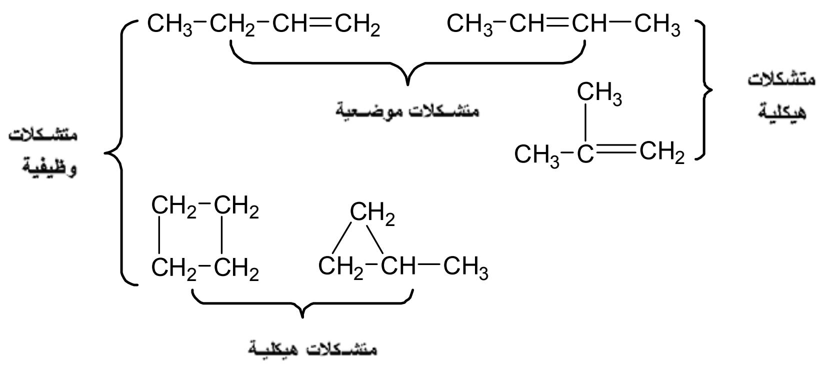
ب- **ألكينات حلقية** وتتبع القانون العام C_nH_{2n-2}

توجد في الألكينات ثلاثة أنواع من المتشكلات وهي : متشكلات هيكلية وموضعية ومتشكلات وظيفية .

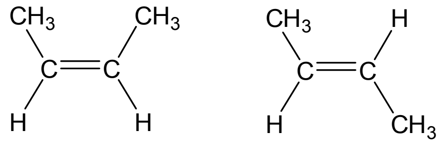
المتشكلات الوظيفية Functional isomers :هي متشكلات لها نفس الصيغة الجزيئية وتختلف من حيث تصنيفها في المركبات العضوية .

<u>32-2</u> **اكتب جميع متشكلات الصيغة الجزيئية C_4H_8 ؟**

ينطبق على هذه الصيغة القانون العام للألكانات الحلقية والألكينات غير الحلقية C_nH_{2n}



كما يوجد أيضا متشكلات هندسية حول الرابطة الزوجية هي :-



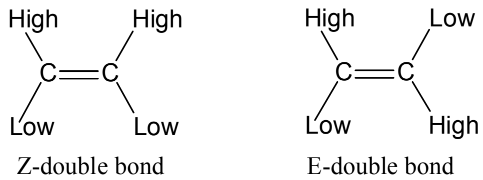
Cis isomer Trans isomer

وهي متشكلات لها نفس التركيب البنائي ونفس الترتيب لذرات الجزئ ولكنها تختلف في توزيع الذرات أو المجموعات حول الرابطة الثنائية .

نظام تسمية Z,E The E , Z system of nomenclature

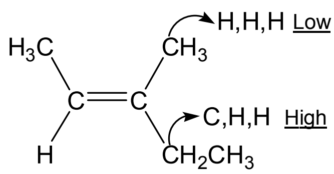
يعتمد هذا النظام على الأولوية Priorities للمجموعات أو الذرات المرتبطة بذرتي كربون الرابطة الثنائية حيث وضع كل من : Cahn – Ingold – Prelog قواعد هذا النظام والتي تعرف بقواعد التسلسل Sequence Rules وتتلخص في ما يلي :-

i. إذا كانت المجموعتان ذات الأولوية الأعلى في نفس الجانب من الرابطة الزوجية يسمى المركب Z وإذا كانتا على جانبين مختلفين يسمى المركب E



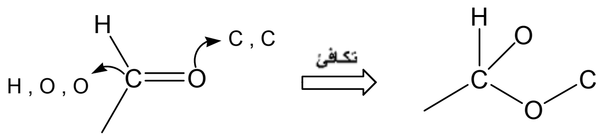
فمثلا : $Br^{35} > Cl^{17} > O^{8} > N^{7} > C^{6} > H^{1}$

ii. عندما تتشابه الذرتين المستبدلتين على الرابطة الزوجية يتم تحديد الأولوية من خلال الذرة التي تليها فمثلا :



تكون الأولوية الأعلى لمجموعة الإيثيل لأنها تتصل بذرة كربون وذرتي هيدروجين أما مجموعة الميثيل فتتصل بـ **3** ذرات هيدروجين .

iii. في الذرات ذات الروابط المتعددة Multiple-bonded يتم تكرار نفس الذرة على حسب رتبة الرابطة فعند ارتباط ذرة Y برابطة زوجية تكرر مرتين وعند ارتباطها برابطة ثلاثية تكرر ثلاث مرات والمثال التالي يوضح ذلك :



<u>33–2</u> أي جزء في كل مجموعة يكون له الأولوية الأعلى ؟

(Br- , Cl-) ; ($-NH_2$, -OH) ; ($-CH_2OH$; -CH=O)

تكون الأولوية كما يلي : (-CH=O) , (-OH) , (-Br)

34-2 رتب المستبدلات التالية تصاعديا وفقا لقواعد : كان - انجولد - بريلوغ للأولوية في نظام Z,E ؟

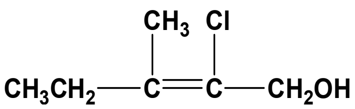
1 - $-CH_2OCH_3$, $-C\equiv CH$, $-CH_2CH_3$, $-C\equiv N$

2 - $-C\equiv N$, $-CH_2OH$, $-COOH$ $-CH_2NH_2$

1 – $CH_2OCH_3 > -C\equiv N > -C\equiv CH > -CH_2CH_3$

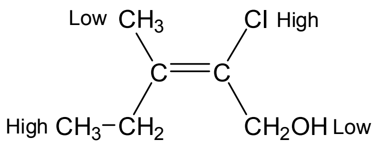
2 - $-COOH > CH_2OH > -CN > -CH_2NH_2$

35–2 وضح توزيع Z , E للمركبات التالية ؟

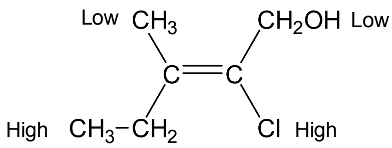
a. 

, **b. $CH_3OCH=C(CN)CH_2NH_2$**

- a

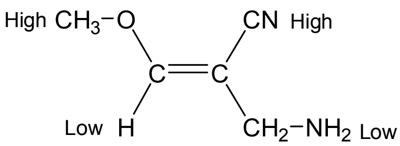


(E)

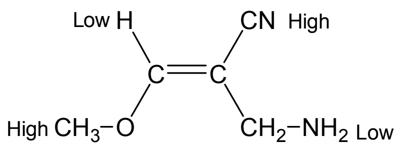


(Z)

- b



(Z)

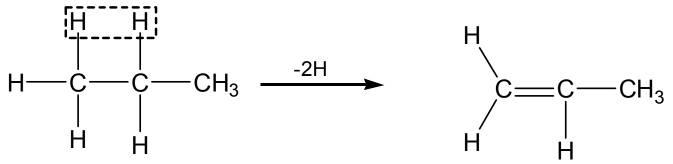


(E)

معامل النقص الهيدروجيني The index of hydrogen deficiency (IHD)

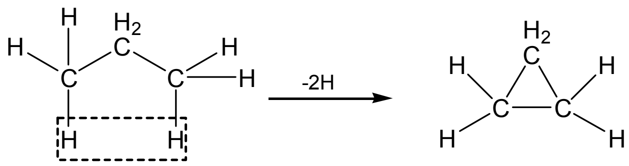
هو عبارة عن عدد جزيئات الهيدروجين الناقصة من الصيغة الجزيئية للألكان المقابل C_nH_{2n+2}

مثال



C_3H_8 C_3H_6

□ IHD = 1 $\left.\begin{matrix} C_3H_8 \\ C_3H_6 \end{matrix}\right] \rightarrow 2H$



C_3H_8 C_3H_6

□ IHD = 1 $\left.\begin{matrix} C_3H_8 \\ C_3H_6 \end{matrix}\right] \rightarrow 2H$

نستنتج من المثال السابق أن قيمة معامل النقص الهيدروجيني عندما تساوي 1 فأن التركيب البنائي يمكن أن يكون ألكان حلقي أو ألكين غير حلقي حيث تدل قيمة معامل النقص على عدد الحلقات أوالروابط المتعددة المحتملة في التراكيب البنائية للصيغة الجزيئية حيث كلما زادت قيمة IHD كلما ازداد عدد المتشكلات المحتملة .

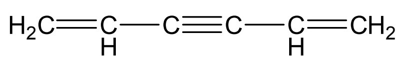
<u>36–2</u> مستخدما IHD ما هي التراكيب البنائية المتوقعة للصيغة الجزيئية C_6H_6 ؟

نوجد الصيغة الجزيئية للألكان المقابل ثم نحسب IHD

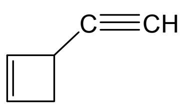
$C_6H_{6x2+2} = C_6H_{14}$ □ الفرق في عدد ذرات الهيدروجين بين الصيغتين الجزيئيتين = 8 ذرات H

□ IHD = 8/2 = 4

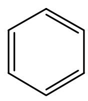
يمكن أن يكون هذا النقص ناتج عن 4 روابط زوجية أو رابطتين ثلاثيتين أو حلقة و3 روابط زوجية وبناءا عليه يمكن كتابة بعض هذه التراكيب البنائية :-



أو



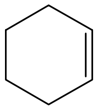
أو



وهكذا

2–37 ما هي الصيغة البنائية المتوقعة لمركب صيغته الجزيئية C_6H_{10} ويتفاعل مع مول واحد من الهيدروجين بنسبة 1:1 وينتج مركب مشبع ؟

الصيغة الجزيئية للألكان المقابل هي C_6H_{14} وبالتالي فأن قيمة IHD هي 2 وهذا يدل على أن المركب قد يكون ألكين حلقي أو غير حلقي يحتوي على رابطتين زوجيتين أو على رابطة ثلاثية .

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$,  , $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

وبما أن المركب يتفاعل مع مول واحد من الهيدروجين وينتج مركب مشبع فيجب أن يكون المركب ألكين حلقي (لاحظ وجود أكثر من متشكل لكل صيغة بنائية) .

عند إيجاد قيمة IHD لمشتقات الهيدروكربونات يجب إتباع القواعد التالية :-

1) **إذا كان المركب يحتوي على أكسجين أو كبريت** يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للألكان المقابل مع إهمال الأكسجين أو الكبريت فمثلا : الصيغة الجزيئية $C_6H_{14}O$ تعامل على أنها C_6H_{14} [تهمل ذرة الأكسجين] .

2) **إذا احتوى المركب على ذرة هالوجين** يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للأكان المقابل مع زيادة ذرة هيدروجين فمثلا : الصيغة الجزيئية $C_6H_{13}Cl$ تعامل على أنها C_6H_{14} [إضافة ذرة هيدروجين مقابل ذرة الكلور] .

3) **إذا احتوى المركب على ذرة نيتروجين** فأنه يتم مقارنة الصيغة الجزيئية لمجموعة الألكيل بالصيغة الجزيئية للألكان المقابل مع إنقاص ذرة هيدروجين لكل ذرة نيتروجين فمثلا : الصيغة الجزيئية C_2H_7N تعامل على أنها C_2H_6 [إنقاص ذرة هيدروجين مقابل ذرة النيتروجين] .

2–38 اوجد قيمة معامل النقص الهيدروجيني لكل صيغة من الصيغ الجزيئية الآتية :
C_6H_6NBr , C_4H_8O , C_2H_6S , C_7H_7Br , $C_7H_{13}N$ ؟

الصيغة الجزيئية	$C_7H_{13}N$	C_7H_7Br	C_2H_6S	C_4H_8O	C_6H_6NBr
تعامل على أنها	C_7H_{12}	C_7H_8	C_2H_6	C_4H_8	C_6H_6
صيغة الألكان المقابل C_nH_{2n+2}	C_7H_{16}	C_7H_{16}	C_2H_6	C_4H_{10}	C_6H_{14}
معامل النقص الهيدروجيني IHD	$\frac{16-12}{2}=2$	$\frac{16-8}{2}=4$	صفر	$\frac{10-8}{2}=1$	$\frac{14-6}{2}=4$

ملاحظة

- *بما أن الصيغة الجزيئية لأي مركب عضوي تحتوي على معلومات حول عدد الحلقات والروابط المتعددة في المركب فأنه يمكن حساب معامل النقص الهيدروجيني من خلال علاقة عدم التشبع degree of unsaturation كما يلي :-*

i. إذا كان المركب يحتوي على أكسجين أو كبريت نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 - H}{2} = \text{number of ring + multiple bonds}$$

مثال :

$$C_2H_6S:\quad U = \frac{2 \times 2 + 2 - 6}{2} = 0$$

$$C_4H_8O:\quad U = \frac{2 \times 4 + 2 - 8}{2} = 1$$

تعامل ذرات s , o كأنها غير موجودة

ii. إذا المركب يحتوي على هالوجين نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 - (X + H)}{2}$$

مثال :

$$C_7H_7Br:\quad U = \frac{2 \times 7 + 2 - (1 + 7)}{2} = 4$$

iii. إذا كان المركب يحتوي على هالوجين ونيتروجين نستخدم العلاقة :

$$U = \frac{2C + 2 + N - (X + H)}{2}$$

مثال :

$$C_6H_6NBr:\quad U = \frac{2x6+2+1-(1+6)}{2} = 4$$

تسمية الألكينات Nomenclature of alkenes

أولا / التسمية النظامية IUPAC system

1. يتم اختيار أطول سلسلة هيدروكربونية تحتوي على الرابطة الزوجية وتعطى الأسم الأساسي للألكان المقابل مع استبدال المقطع ane بالمقطع ene وهي نهاية كلمة alkene

2. ترقم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية ويتم تحديد موقع الرابطة الزوجية بكتابة رقم أول ذرة كربون مكونه لها .

3. عند وجود مجموعة مستبدلة ورابطة زوجية فان أولوية الترقيم تكون للرابطة الزوجية ، أما في حال تماثل موقعها على السلسلة فأن الترقيم يبدأ من أقرب تفرع .

4. عند وجود أكثر من رابطة زوجية على السلسلة يتم استخدام : di , tri ,.. لتوضيح عددها .

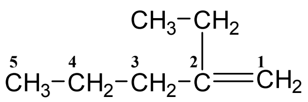
5. في الألكينات الحلقية تأخذ الرابطة الزوجية رقمي 1و2 بحيث يكون اتجاه الترقيم يعطي أقل رقم للمجموعات المستبدلة .

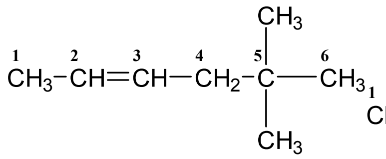
أمثلة

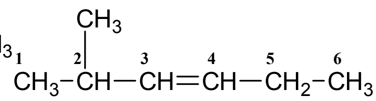
$CH_3-CH=CH_2$
Propene

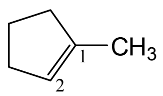
$CH_3-CH=CH-CH_3$
2-Butene

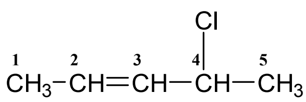
$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$
1,3-Hexadiene

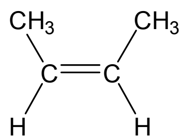

2-Ethyl-1-pentene

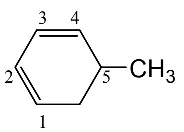

5,5-Dimethyl-2-hexene

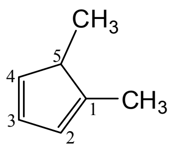

2-Methyl-3-hexene

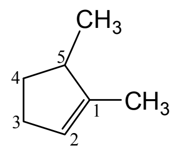

1-Methyl cyclopentene


4-Chloro-2-pentene


cis-2-Butene


5-Methyl-1,3-cyclohexadiene

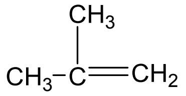

1,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadiene


1,5-Dimethyl cyclopentene

ثانيا / التسمية الشائعة Common names

تسمى الألكينات البسيطة بأسماء شائعة باستبدال المقطع ene بالمقطع ylene

أمثلة


Isobutylene

$CH_2{=}CH{-}CH_3$
Propylene

$CH_2{=}CH_2$
Ethylene

$\overset{\beta}{C}H_3{-}CH_2{-}\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H_2$

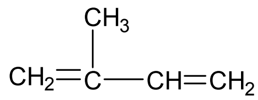
$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H_2$
α-Butylene

$\overset{\alpha}{C}H_3{-}\overset{\beta}{C}H{=}CH{-}CH_3$
β-Butylene

لبعض المركبات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-

$CH_3{-}CH{=}C{=}CH_2$
Methyl allene
(1,2-butadiene)

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$
Piperylene
(1,3-Pentadiene)


Isoprene
(2-Methyl-1,3-butadiene)

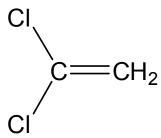
لبعض المجموعات أسماء شائعة خاصة بها مثل :-

$CH_2{=}$
Methylene group

$CH_2{=}CH{-}$
Vinyl group

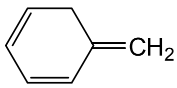
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$
Allyl group

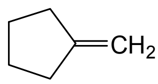
أمثلة


Dichloro vinylidene
[1,1-Dichloro ethene]

$CH_2{=}CH{-}Br$
Vinyl bromide
[Bromo ethene]

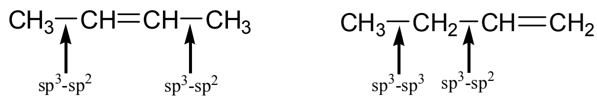
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl$
Allyl chloride
(3-Chloro-1-propene)


5-Methylene-1,3-cyclohexadiene


Methylene cyclopentane

$CH_2{=}CH{-}\mathbf{CH_2}{-}CH{=}CH_2$
Divinyl methane
(1,4-Pentadiene)

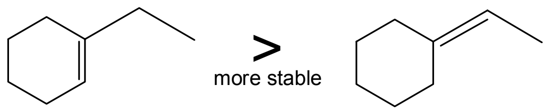
ثبات الألكينات Stability of alkenes : يزداد ثبات الألكين بزيادة المجموعات المستبدلة على ذرتي كربون الرابطة الثنائية وبمقارنة المتشكل الموضعي لـ 1-Butene نلاحظ ما يلي :-



إن الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^2 أقوى من الرابطة بين ذرتي كربون sp^3-sp^3 (صـ31ـ) وبالتالي فأن الألكينات الأعلى استبدالا تكون عدد من روابط sp^3-sp^2 أكثر من الألكينات الأقل استبدالا حيث تعمل مجموعات الألكيل على دفع الإلكترونات نحو الرابطة الثنائية وبالتالي تلبي حاجة ذرات كربون sp^2 الجاذبة للإلكترونات .

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > \underset{trans}{RHC{=}CHR} > \underset{cis}{RHC{=}CHR} \cong R_2C{=}CH_2 > RHC{=}CH_2$$

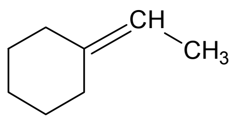
يكون المتشكل الهندسي trans أعلى ثباتا من المتشكل الهندسي cis بسبب الإجهاد الناتج عن تزاحم مجموعتي الألكيل على نفس الجانب من الرابطة الزوجية .
المركبات الحلقية التي تحتوي على رابطة C=C ثنائية داخل الحلقة endocyclic تكون في الغالب أكثر ثباتا من تلك التي تحتوي على رابطة C=C ثنائية خارج الحلقة exocyclic وفي المثال التالي تكون درجة الاستبدال على الرابطة C=C الثنائية هي نفسها ولكن اختلاف الثبات .



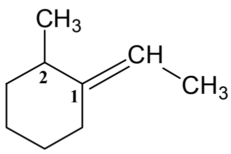
Endocyclic double bond   Exocyclic double bond

ملاحظة

- *تسمى مركبات Exocyclic كمشتقات للألكانات الحلقية حيث يضاف لاسم الألكين المستبدل على الحلقة اللاحقة ylidene– باستثناء مجموعة Methylene*



Ethylidene cyclohexane



2-Methyl-1-ethylidene cyclohexane

39-2 ما هو الألكين الأكثر ثباتا في الأزواج التالية ؟

a. 1-Butene , 2-Methyl propene
b. (Z)-2-Hexene , (E)-2-Hexene
c. 1-Methyl cyclohexene , 3-Methyl cyclohexene

(a. 2-Methyl propene . b. (E)-2-hexene . c. 1-Methyl cyclohexene)

Synthesis of alkenes **تحضير الألكينات**

1 - من أكسدة الألكانات Oxidation of alkanes

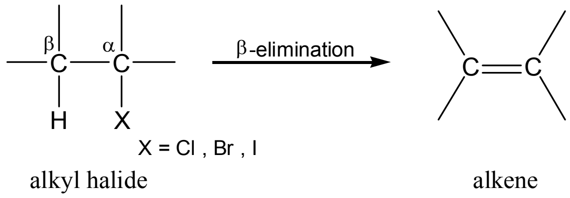
$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{high temp}]{Cr_2O_3 - Al_2O_3} CH_3-CH=CH_2 + H_2$$

$$\underset{\text{n-Butane}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \xrightarrow[560\text{-}600^oC]{Cr_2O_3 - Al_2O_3} \underset{\text{1,3-Butadiene}}{CH_2=CH-CH=CH_2} + H_2 + C_4H_8$$

2 - نزع HX من هاليد الألكيل Dehydrohalogenation of alkyl halides

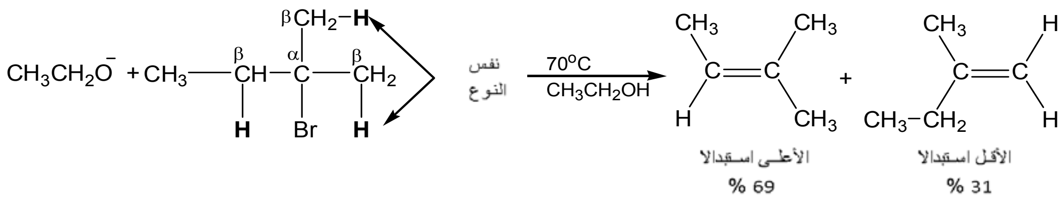
يحدث تفاعل حذف HX من هاليد الألكيل باستخدام قاعدة قوية في مذيب مناسب مثل الكحول وينتج الألكين المقابل ويعرف بتفاعل حذف بيتا β-elimination

فاعلية الهالوجين تجاه تفاعل الحذف I > Br > Cl

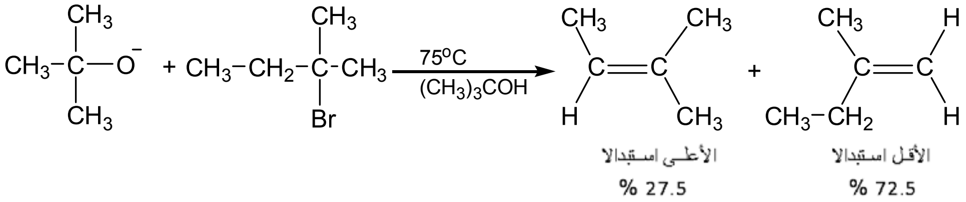


يعتبر هذا التفاعل مفضل لتحضير الألكينات عند استخدام هاليد ألكيل ثالثي يحتوي على هيدروجين بيتا مع قاعدة قوية وذلك لإمكانية التحكم في ناتج هذا التفاعل من خلال حجم القاعدة المستخدمة .

أ - **عند استخدام قاعدة صغيرة الحجم** فأن المتشكل الأعلى استبدالا (الأعلى ثباتا) يكون هو الناتج السائد ويقال أن ناتج التفاعل في هذه الحالة يتبع قاعدة سيتزف Zaitsev's Rule نسبة للكيميائي الروسي سيزيفت Alexander M. Zaitsev الذي لاحظ هذه الظاهرة سنة 1875م



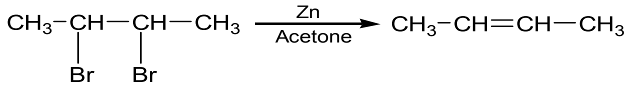
ب - **عند استخدام قاعدة ضخمة الحجم** يكون الناتج السائد هو الألكين الأقل استبدالا وذلك بسبب الإعاقة المجسامية ويقال أن التفاعل يتبع قاعدة هوفمان Hofmann Rule وذلك نسبة للكيميائي الألماني هوفمان August W. von Hofmann



ملاحظة

- *إن هاليدات الألكيل التي لا تملك هيدروجين بيتا لا تخضع لهذا التفاعل .*
- *عند استخدام هاليدات ألكيل أولية أو ثانوية فأن التفاعل يعاني من تنافس مع تفاعل الإحلال (صـ153ـ)*

3 - من المركبات ثنائية الهاليد المتجاور Dehalogenation of vicinal bromides



4 - من الكحول Dehydration of alcohols

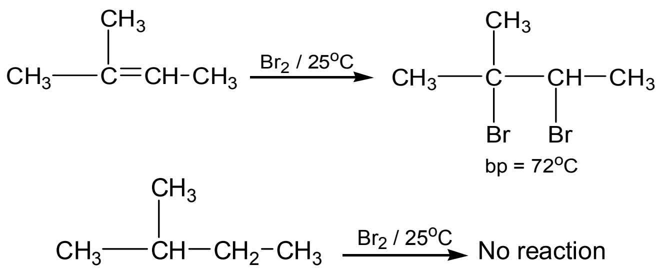
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4\ 95\%} CH_2=CH_2$$

5 - من الألكاينات Reduction of alkynes

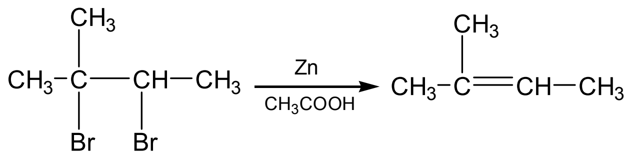
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[H_2]{Pt} CH_3-CH=CH-CH_3$$

40-2 اقترح طريقة لفصل المركبين 2-Methyl butane , 2-Methyl-2-butene بالتقطير علما بأن درجتي غليانهما على الترتيب هي 27.9^{o}م و 38.6^{o}م ؟

يصعب فصل هذين المركبين فصلا تاما بالتقطير المباشر نظرا لتقارب درجتي الغليان لذلك يستخدم تفاعل إضافة البروم للخليط فيتفاعل الألكين ولا يتفاعل الألكان .

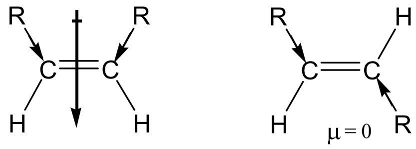


يصبح المركبان الموجودان في المخلوط مختلفان اختلافا كبيرا في درجات الغليان فيسهل فصلهما بالتقطير ثم يستعاد الألكين بعد الفصل كما يلي :-



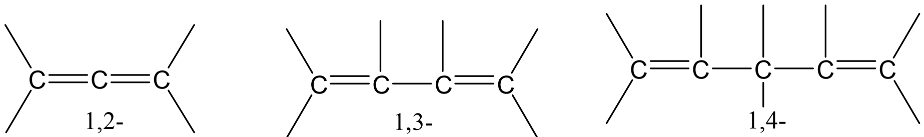
الخواص الفيزيائية Physical properties

1 - درجة الغليان Boiling point : تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وتقل بزيادة التفرع و في الألكينات التي يوجد بها تشكل هندسي نجد أن متشكل cis له درجة غليان أعلى من متشكل trans وذلك بسبب العزم القطبي الذي يزيد من قطبية الجزئ .



الجدول التالي يقارن بين درجات غليان الألكانات والألكينات والدايينات المقابلة :-

alkane	1-alkene	2-alkene	diene
propane -42°C	-48°C	–	allene -34°C
butane 0°C	-6.5°C	cis 4°C trans 1°C	1,2- 19°C 1,3- -4°C
pentane 36°C	30°C	cis 37°C trans 36°C	1,2- 44°C 1,3- 52°C 1,4- 26°C



1,2- Cumulated   1,3- Conjugated   1,4- Isolated

ملاحظة

- *درجة غليان الألكينات الوسطية أعلى من درجة غليان الألكانات المقابلة وذلك بسبب القطبية الناتجة عن الرابطة الزوجية .*

- *درجة غليان الدايينات المتراكمة Cumulated (1,2) أعلى من درجة غليان الدايينات المقترنة Conjugated (1,3) وأعلى من درجة غليان الدايينات المستقلة Isolated (1,4)*

- *درجة غليان الدايينات المستقلة أقل من درجة غليان الألكينات الوسطية .*

- *درجة غليان الألكينات الوسطية أقل من درجة غليان الدايينات المتراكمة والمقترنة .*

- *يكون ثبات الدايين على النحو التالي : conjugated > isolated > cumulated*

2 - الذوبانية Solubility : الألكينات مركبات ذات قطبية ضعيفة لا تذوب في الماء وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل CCl_4 والبنزين والإيثر واليجرون Ligroin (مشتقات نفطية متطايرة)

41-2 ما هي متشكلات الدايين المقترن و المستقل التي لها الصيغة الجزيئية C_5H_8 ؟

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$

1,3-Pentadiene

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

1,4-Pentadiene

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

2-Methyl-1,3-butadiene

تفاعلات الألكينات Reactions of alkenes

1 - الاحتراق Combustion

تحترق الألكينات وتعطي CO_2 , H_2O وطاقة ولا يستعمل هذا التفاعل كمصدر للطاقة نظرا لاستخدام الألكينات في التفاعلات الأخرى .

2 - تفاعلات الإضافة Addition reactions

يؤدي تفاعل الإضافة إلى كسر الرابطة π وتكوين رابطتين σ وهذا التفاعل مفضل من حيث الطاقة لأن الحرارة المنبعثة من تكوين رابطتين σ تفوق الطاقة اللازمة لكسر رابطة π وبناءا عليه تكون هذه التفاعلات طاردة للحرارة Exothermic
تميل إلكترونات الرابطة π تجاه الكواشف الإلكتروفيلية (حمض لويس Lewis acid) وهذا يتطلب وجود نيوكليوفيل قادر على منح زوج من الإلكترونات (قاعدة لويس Lewis base)

42–2 بما أن كل الإلكتروفيلات حوامض لويس وكل النيوكلوفيلات قواعد لويس اشرح لماذا لا يستعمل تعبير حمض وقاعدة لويس بدلا من تعبيري إلكتروفيل ونيوكلوفيل ؟

لأن الحمضية والقاعدية تعبر عن ثوابت اتزان نسبية بمعنى أن الحمض القوي هو الذي يعطي عند الاتزان في الماء تركيزا عالي من أيون الهيدرونيوم والقاعدة المرافقة أما تعبيري إلكتروفيل ونيوكلوفيل تدل على معدلات التفاعل النسبية فمثلاً :-

	$CH_3—CH_2S^-$	$CH_3—CH_2O^-$
	Ethyl mercaptide ion	Ethoxide ion
K_a	10^{-18}	10^{-12}

إن أيون الأيثوكسيد أقوى حمضية من أيون مركبتيد إيثيل ولكن أيون مركبتيد إيثيل هو النيوكلوفيل الأقوى لأنه يتفاعل أسرع مع الإلكتروفيل .

تعتمد تفاعلات الإضافة على نوع المتفاعلات كما يلي :-

أ- **إضافة متفاعلات متماثلة** Addition of symmetrical reactants

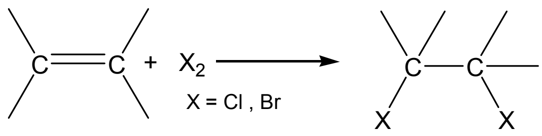
ب- **إضافة متفاعلات غير متماثلة** Addition of unsymmetrical reactants

أولا / إضافة المتفاعلات المتماثلة : هي إضافة شقين متماثلين على الرابطة الزوجية .

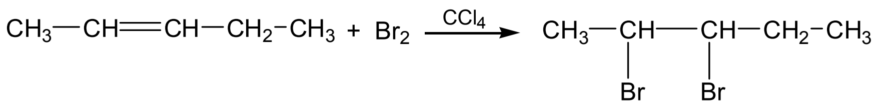
i. **إضافة الهيدروجين** (الهدرجة Hydrogenation) يضاف الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية وينتج الألكان المقابل .

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[25^oC]{Ni\ ,\ Pd\ or\ Pt} CH_3{-}CH_3$$

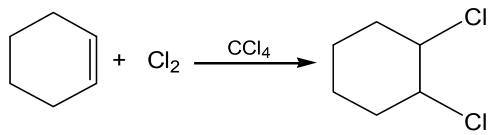
ii. **إضافة الهالوجينات** Addition of halogen



Vicinal dihalide



2,3-Dibromo pentane



1,2-Dichloro cyclohexane

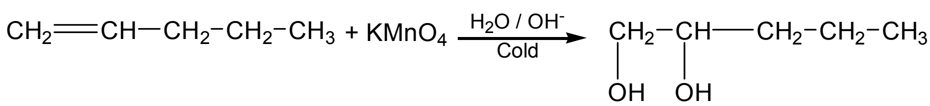
iii. **الأكسدة** Oxidation

تتم الأكسدة بأحد العوامل المؤكسدة التالية وتنتج مركبات ثنائية الهيدروكسيل تسمى دايول .

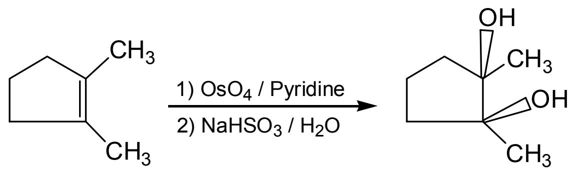
Potassium permanganate $KMnO_4$

Osmium tetroxide OsO_4

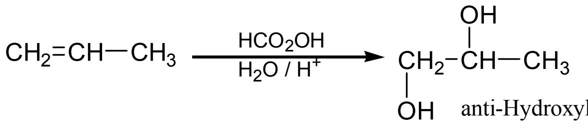
Peroxy formic acid HCO_2OH



syn-Hydroxylation



syn-Hydroxylation



anti-Hydroxylation

$\underline{43\text{–}2}$ **ما هو الألكين المستخدم في تحضير المركب** $OH-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-OH$ ؟

$$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{pyridine}]{OsO_4} OH-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-OH$$

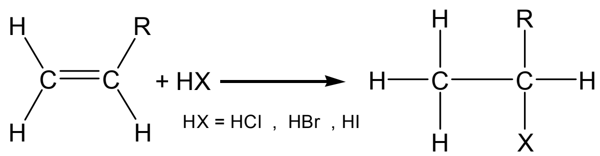
ثانيا / إضافة المتفاعلات غير المتماثلة : تعتمد إضافة متفاعل غير متماثل للألكين على تماثل أوعدم تماثل الألكين فإذا كان الألكين غير متماثل فأن إضافة الشقين غير المتماثلين تخضع لقاعدة ماركونيكوف .

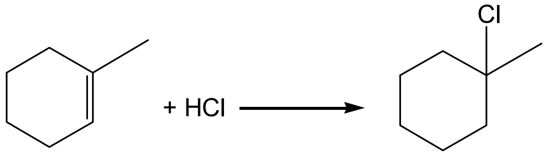
قاعدة ماركونيكوف Markovnikov's rule

توصل العالم الروسي Vladimir V. Markovnikov سنة 1869م إلى آلية إضافة المتفاعل غير المتماثل للألكين غير المتماثل حيث تنص على : **عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكين غير متماثل فأن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهيدروجين بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين .**

i. إضافة هاليدات الهيدروجين Addition of hydrogen halides

لإجراء هذا التفاعل يستخدم الهاليد الغازي بإمراره مباشرة في الألكين الذي يقوم بعمل المذيب أو عن طريق إذابة هاليد الهيدروجين في حمض الخليك ثم يخلط مع الألكين .





.ii **إضافة الماء (الإماهة)** Addition of water (Hydration

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \; + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

الإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف Anti-Markovnikov addition

.i **إضافة هاليد الهيدروجين :** عند إضافة هاليد الهيدروجين في وجود البيروكسيد فأن الإضافة تتم عكس قاعدة ماركونيكوف .

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[\text{no Peroxide}]{HBr} CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Peroxide}]{HBr} CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br$$

.ii **إماهة الألكين** Hydration of alkene **:** يتم تميه الألكين باستخدام ثنائي هيدريد البورن حيث تضاف الرابطة B-H من البورن إلى الألكين فيتكون ناتج يسمى organoborane

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \; + BH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}BH_2$$

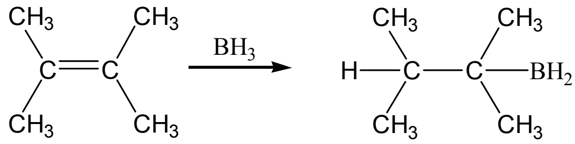
$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}BH_2 \longrightarrow (CH_3{-}CH_2{-}CH_2)_2BH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + (CH_3{-}CH_2{-}CH_2)_2BH \longrightarrow (CH_3{-}CH_2{-}CH_2)_3B$$

وعند تفاعل ثلاثي الأكيل بورن مع محلول مائي من فوق أكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي ينتج كحول بإضافة عكس قاعدة ماركونيكوف .

$$(CH_3{-}CH_2{-}CH_2)_3B \xrightarrow{H_2O_2\,,\,OH^-} \underset{\text{non-Markovnikov}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}$$

يعتمد ناتج هذا التفاعل على حجم الألكين حيث تسبب الإعاقة المجسامية توقف التفاعل عند الخطوة الأولى أو الثانية فعلى سبيل المثال المركب : 2,3-Dimethyl-2-butene يتفاعل مع البورن ويعطي ناتج واحد فقط monoalkyl borane بسبب الإعاقة الفراغية .



Thexyl borane

Thexyl اختصار لـ tertiary hexyl

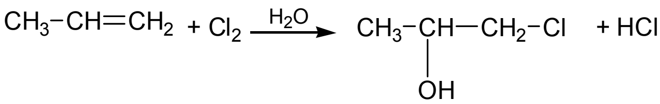
3 - تفاعل تكوين هالوهيدرين Halohydrin formation

يتكون هالوهيدرين كناتج رئيسي عند هلجنة الألكين في محلول مائي بدلا من رابع كلوريد الكربون حيث تدخل جزيئات الماء في التفاعل نظرا لتفوقها العددي على جزيئات الهاليد فتتفاعل كنيوكلوفيل بسبب زوجي الإلكترونات غير الرابط على ذرة الأكسجين ويكون الناتج مشابها لناتج إضافة ماركونيكوف .

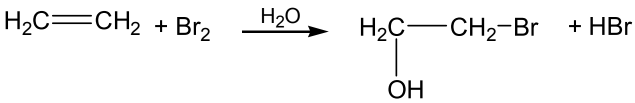
$$X_2 + H_2O \longrightarrow XOH + HX$$

X = Cl , Br , I

Solvent Hypohalous acids

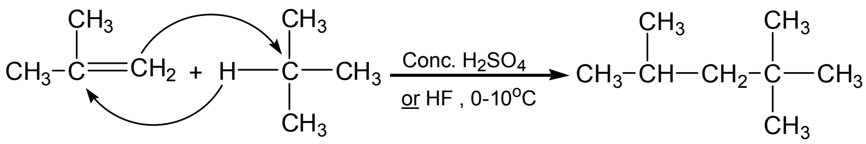


1-Chloro-2-propanol
[Propylene chloro hydrin]



2-Bromo ethanol
[Ethylene bromo hydrin]

4 - تفاعل الألكلة Alkylation

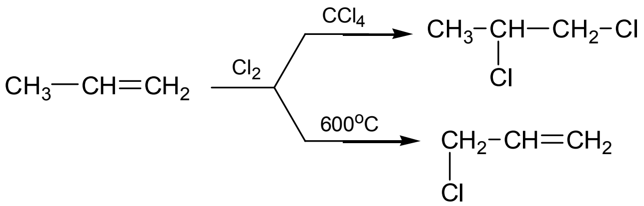


2-Methyl propene tert-Butane Isooctane

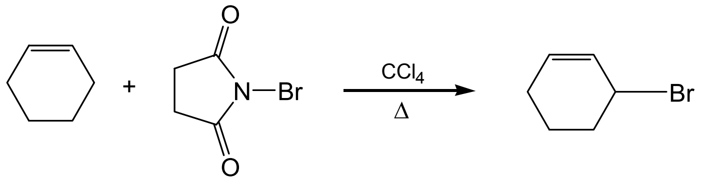
5 - تفاعل إضافة أيودات الكاربين Addition of Carbenoids (صـ74-)

6 - تفاعل الهلجنة والاستبدال الأليلي Halogenation , Allylic substitution

عند الهلجنة في الطور الغازي ودرجة حرارة مرتفعة أو تسليط ضوء مناسب فأن الهلجنة تتم في مجموعة الميثيل ولا تتم إضافة الهالوجين على الرابطة الزوجية .

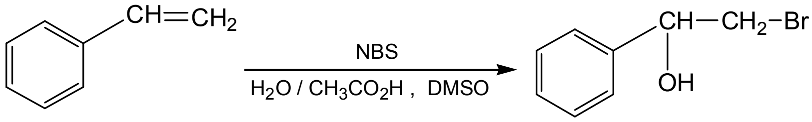


يمكن استخدام المركب *N*-Bromo succinimide (NBS) لهلجنة الألكينات بالبروم في الموقع الأليلي دون أن يؤثر على الرابطة الزوجية .



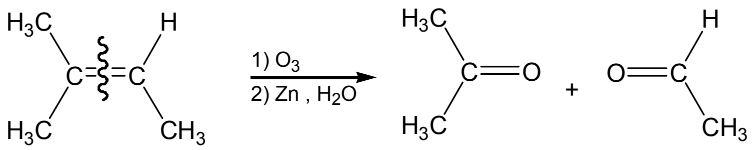
Cyclohexene NBS 3-Bromo cyclohexene

وعند استخدام كاشف NBS في وجود الماء والمذيب المناسب مثل (dimethyl sulfoxide (DMSO ينتج بروموهيدرين .

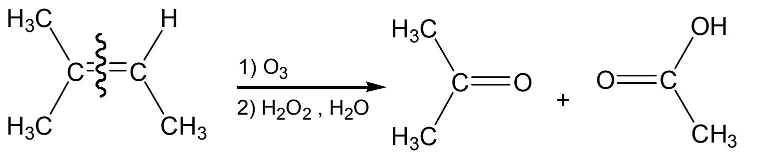


7 - تفاعلات شطر الألكينات Cleavage of alkenes

أ **- التفاعل مع الأوزون** Ozonization : يتفاعل الأوزون بقوة مع الألكين ويعطي مركبات تسمى أوزونايد Ozonide التي يتم اختزالها بالخارصين Zn أو dimethyl sulfide $(CH_3)_2S$ إلى الدهيدات أوكيتونات وعند إعادة أكسدة مركبات الأوزونايد باستخدام H_2O_2 يتم تحويلها إلى أحماض كربوكسيلية وكيتونات .



a Ketone an Aldehyde

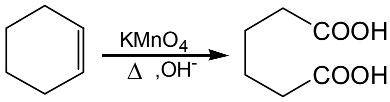


a Ketone a Carboxylic acid

$$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\ (CH_3)_2S]{1)\ O_3\ /\ CH_2Cl_2} 2\ (CH_3)_2C{=}O$$

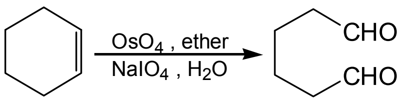
a ketone

ب - التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم Potassium permanganate $KMnO_4$: تتفاعل البرمنجنات مع الألكين على الساخن في محلول مركز من أيون البرمنجنات فينتج كيتونات وأحماض كربوكسيلية و في حالة وجود مجموعة $-CH_2-$ طرفيه فأنها تتأكسد إلى CO_2



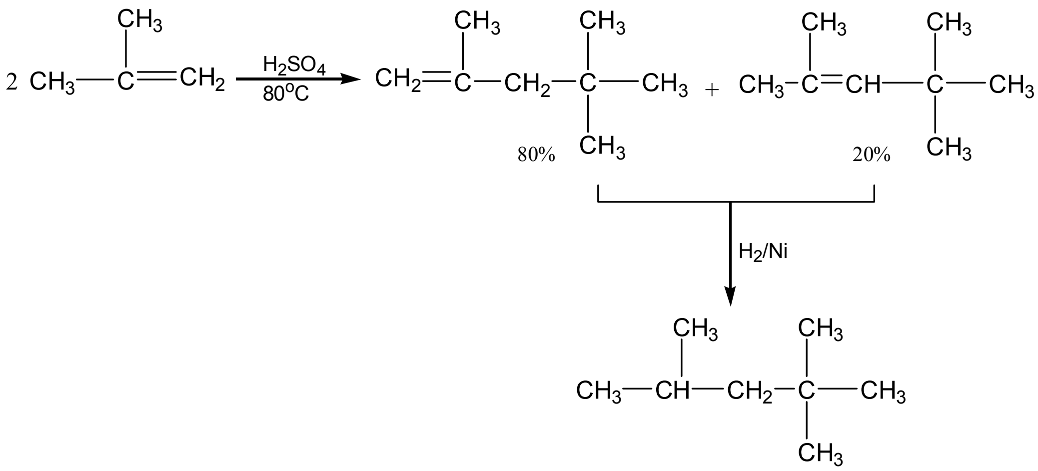
$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,\ OH^-,\ heat} CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}O\ + CO_2 + H_2O$$

ج - التفاعل مع رابع أوكسيد الأوزميوم Osmium tetroxide OsO_4 : يتم التفاعل في وجود Periodate ion IO_4^- فتنشطر الرابطة الزوجية وتعطي نفس الأنواع من نواتج الانشطار بالأوزون التي تنتج بالاختزال (الدهيدات وكيتونات) وتسمى نواتج هذا التحول (أو الانشطار) بـ Lemeiux-Johnson cleavage



8 - تفاعل تضاعف الألكين (إضافة الألكين) Dimerization of alkenes

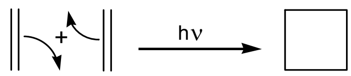
عند تفاعل isobutylene (صيغته الجزيئية C_4H_8) مع حمض معدني مثل حمض الكبريتيك أوالفوسفوريك يتكون مزيج من جزيئين لألكين مضاعف Dimer (صيغته الجزيئية C_8H_{16}) وهذا التفاعل مهم في الصناعة النفطية حيث تعطي هدرجة هذا المزيج مركبا واحد وهو isooctane

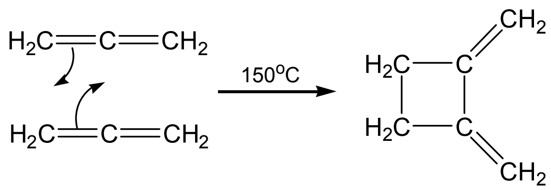


Isooctane

9 - تفاعل الإضافة الحلقية Cycloadition reaction

يعرف هذا التفاعل بتفاعل ديلز- ألدر نسبة للعالمين الألمانيين Kurt Alder ، Otto Diels وهو عبارة عن تفاعل تضاف فيه الألكينات إلى بعضها أو إلى الدايينات لتكوين مركبات حلقية وتكون المتفاعلات الأساسية في هذا التفاعل هي ألكين مع 1,3-diene حيث يسمى الألكين الذي يتحد مع الدايين في هذا التفاعل باسم "dienophile" أي المحب للدايين "diene lover"





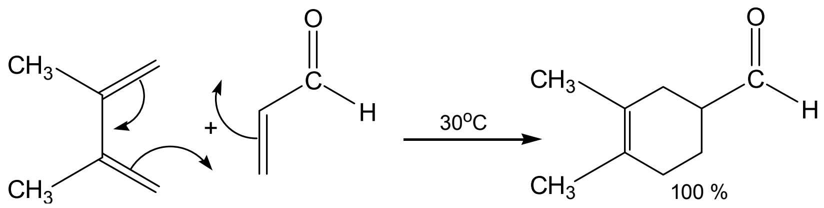
Allene 1,2-Dimethylene cyclobutane

عند وجود مجموعة ساحبة للإلكترونات electron-withdrawing group على الرابطة الزوجية في dienophile يزداد مردود هذا التفاعل بشكل أكبر .



Y = CN , CHO , COR , NO_2

1,3-Diene Dienophile



<u>44–2</u> ما هي الألكينات التي يمكن أن تستخدم في تحضير الكحولات التالية عن طريق التفاعل مع ثنائي بوران و الأكسدة ؟ 1) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, 2) $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$

1) $$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H-CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ H_2O_2\ ,\ OH^-]{1)\ (BH_3)_2} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_2-CH_2-OH$$

2) $(CH_3)_2C{=}CH-CH_3$

<u>45–2</u> ما هو التركيب البنائي لألكين صيغته الجزيئية C_8H_{16} عند أكسدته ببرمنجنات البوتاسيوم ينتج حمضين كربوكسيليين هما : $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$, CH_3CH_2COOH ؟

$$C_8H_{16} \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,OH^-\ ,\ heat} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2\vdots COOH\ +\ HOOC\vdots CH_2-CH_3$$

التركيب البنائي للألكين هو $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$

cis or trans

<u>46–2</u> ما هو التركيب البنائي للألكين الذي يعطي المركبات التالية عند معالجته بالأوزون ثم الخارصين والماء $CH_3CH_2CHO + CH_3CHO$ ؟

$$CH_3-CH_2-CH{=}\vdots{=}CH-CH_3 \xrightarrow[Zn\ ,\ H_2O]{O_3} CH_3-CH_2-CHO\ +\ CH_3-CHO$$

10 - البلمرة Polymerization :هي عملية ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والبسيطة لتكوين جزيئات ضخمة ذات وزن جزيئي عالي تدعى البوليمرات Polymers التي تتكون من وحدات متكررة تعرف الوحدة منه monomer والتي تتحول إلى البوليمر بتفاعل البلمرة .

يعتبر إنتاج البوليمرات في الدرجة الثانية بعد إنتاج الفولاذ steel كدليل على حيوية النظم الاقتصادية للدول حيث تستعمل هذه المواد في معظم الأشياء من حولنا مثل الملابس والطلاء وهياكل السيارات والأكياس واللدائن وغيرها ونظرا للاستعمالات الواسعة لهذه المواد يجب أن تكون قوية ومستقرة وخاملة كيميائيا ولقد استطاع الكيميائيون أن يربطوا بين التركيب الكيميائي للجزئ المبلمر وبين خواصه الطبيعية حيث أمكن تغيير بعض الخواص بما يتوافق مع استعمالاته .

إن معظم هذه المواد لا تخضع للتحلل الحيوي لأنها تنتج من عمليات مخبرية أو صناعية وليست عمليات تجري في الطبيعة ، ولكن ليست جميع البوليمرات صناعية حيث يوجد مبلمرات طبيعية مثل الحرير والصوف والبروتينات والنشا .

تنقسم تفاعلات البلمرة إلى نوعان هما : بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف

أولا / بوليمرات الإضافة Addition polymers :هي عبارة عن تفاعلات يتم فيها إضافة عدد كبير من جزيئات الألكين بحيث يكون الناتج الوحيد من التفاعل هو البوليمر .

مثال : تحت ضغط وحرارة مرتفعين وفي وجود الأكسجين يتعرض الإيثيلين للبلمرة بالإضافة حيث تضاف جزيئات الإيثيلين لبعضها وتنتج ألكانات طويلة السلسلة من نوع البلاستيك .

$$n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow -\!\left(CH_2-CH_2\right)_n\!-$$

Ethylene **monomer** — Polyethylene **polymer**

يمتاز البولي إيثيلين بأنه غير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة نظرا لوزنه الجزيئي الكبير ومقاومته للهجوم الكيميائي وبذلك حل مكان الزجاج والفولاذ والألومنيوم في العديد من الاستخدامات .

يبدأ تكوين البوليمر بجذر حر أو أيون يمكنه الإضافة إلى المونمر وتنشيطه ويعرف باسم البادئ initiator حيث ترتبط الخواص الطبيعية للبولي إيثيلين (والبوليمرات الأخرى) بطول السلسلة أو متوسط الوزن الجزيئي كما يلي :-

إذا كان تركيز البادئ عاليا فأن العديد من سلاسل المبلمر تبدأ بالتكون مباشرة وإذا كان تركيز البادئ منخفضا فأن عدد قليل من السلاسل يبدأ في التكون .
عند تساوي جميع العوامل وكان تركيز البادئ عاليا يتكون العديد من السلاسل القصيرة منخفضة الوزن الجزيئي وإذا كان تركيز البادئ منخفضا فأنه يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة مرتفعة الوزن الجزيئي .

ملاحظة

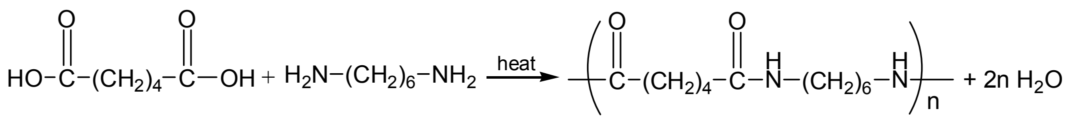
- *إن نسبة البادئ إلى المونمر هي العامل الرئيسي المتحكم بطول السلسلة في تفاعل البلمرة .*
- *يستمر تكوين السلاسل بإضافة وحدات إيثيلين متتابعة إلى أن يتوقف نمو السلسلة بالاتحاد مع سلسلة مشابهة أو بالتوزيع غير المتكافئ Disproportional*

في الجدول التالي بعض الأمثلة على بوليمرات الإضافة :-

الوحدة الأحادية **monomer**	اسم البوليمر **polymer name**	الاسم التجاري **Trade name**	الصفات **specification**	الاستعمالات **Uses**
$CH_2=CH_2$	Polyethylene	Polythene	متين وخفيف الوزن	الأغشية والعزل الكهربي
$CF_2=CF_2$	Polytetrafluoro ethylene	Teflon	مقاوم للحرارة وغير قابل للاشتعال	الحماية من التآكل الكيميائي
$CH_2=CHCl$	Polyvinyl chloride	Koroseal	متين ومقاوم للاحتكاك	تغليف الأغذية
$CH_2=CHCN$	polyacrylonitrile	Orlon	قوي وغير قابل للالتصاق	صناعة الألياف

ثانيا / بوليمرات التكثيف Condensation polymers : تختلف بوليمرات التكثيف عن بوليمرات الإضافة في انفصال جزئ ماء أو جزئ أخر صغير إلى جانب البوليمر .

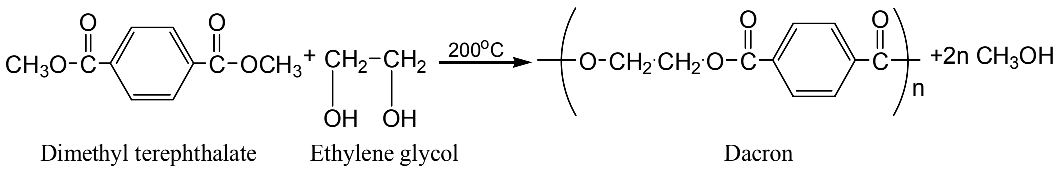
مثال : النايلون Nylon ينتج من تفاعل حامض عضوي ثنائي القاعدية مع ثنائي أمين ويسمى بولي أميد .
إن أكثر أنواع النايلون شيوعا هو nylon 66 الذي يتكون من البلمرة المشتركة لـ Adipic acid مع المركب 1,6-Diamino hexane وكليهما يتكون من 6 ذرات كربون لذا يسمى نايلون 66



Adipic acid   Hexamethylene diamine   Nylon 66

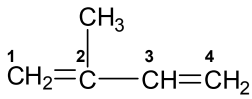
مثال : نايلون 6 (صـ253-)

مثال : الداكرون Dacron ويعرف كذلك باسم تيريلين terylene أو مايلار Mylar



Dimethyl terephthalate   Ethylene glycol   Dacron

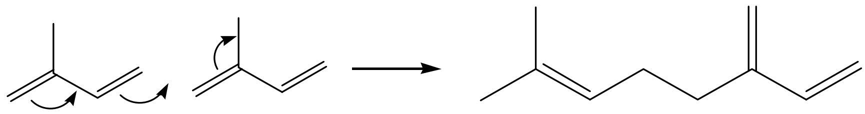
التربينات Terpenes **:** تعرف التربينات على أنها أصغر الجزيئات العضوية التي تمتلك تنوع ضخم في تركيبها وهي عبارة عن دهون يرجع أصلها نظريا إلى وحدات متعددة من الأيزوبرين Polyisoprene



2-Methyl-1,3-butadiene
(Isoprene)

يتكون الأيزوبرين من **5** ذرات كربون مقسمة إلى قسمين :
الأول : مكون من ثلاث ذرات كربون تسمى فيه ذرة الكربون رقم **1** برأس الأيزوبرين **head**
الثاني : مكون من ذرتي كربون وتسمى فيه الذرة رقم **4** بالذيل **tail**

يتم الارتباط بين وحدات الأيزوبرين لتكوين التربينات عن طريق ارتباط الرأس مع الذيل كما يلي :-

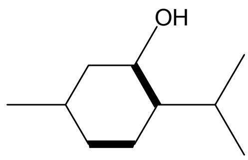


للتربينات استخدامات طبية وصناعية عديدة ويمكن الحصول عليها بالتقطير البخاري لعديد من النباتات .
تسمى التربينات التي تحتوي على ذرة أكسجين أو أكثر بالتربينويدات Terpenoids وهي المكون الأساسي للزيوت الطيارة .
تقسم التربينات إلى تربينات أحادية وثنائية وثلاثية ورباعية وذلك على حسب عدد وحدات الأيزوبرين المكونه للتربين والتي تحسب من العلاقة التالية :-

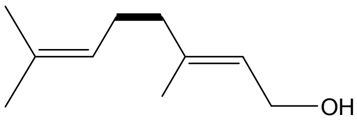
عدد وحدات الأيزوبرين = عدد ذرات الكربون في جزئ التربين ÷ 5

حيث 5 هو عدد ذرات الكربون في جزئ الأيزوبرين .

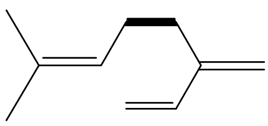
التربينات الأحادية Monoterpenes : هي تلك التربينات التي تحتوي جزيئاتها على 10 ذرات كربون وبالتالي تتكون من وحدتين من الأيزوبرين مثل : المنثول و الجيرانيول و المايرسين .



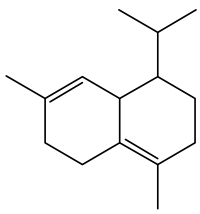
Menthol



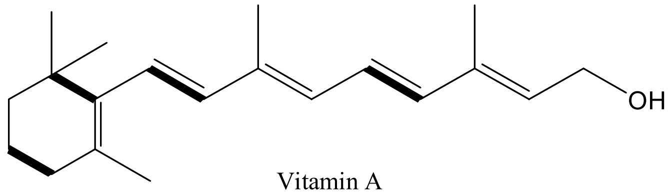
Geraniol


Myrcene

تربينات أحادية نصفية Sesquiterpene : يتكون هذا النوع من التربينات من ثلاث وحدات أيزوبرين مثل:

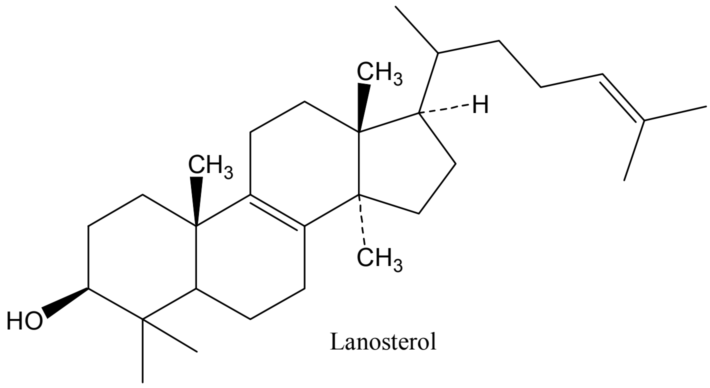

δ-Cadinene

التربينات الثنائية Diterpenes : تتكون جزيئاتها من 4 وحدات أيزوبرين مثل فيتامين أ (Vitamine A)



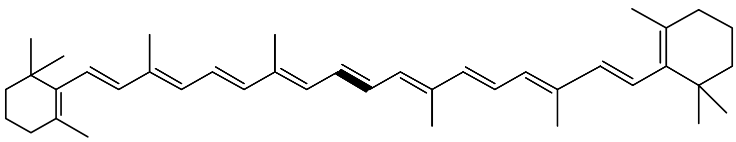
Vitamin A

التربينات الثلاثية Triterpene : وتتكون من 6 وحدات أيزوبرين مثل : لانوستيرول (Lanosterol)



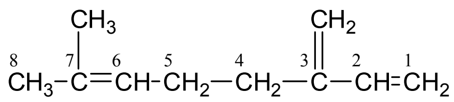
Lanosterol

التربينات الرباعية Tetraterpenes : تتكون من 8 وحدات ايزوبرين مثل : بيتا كاروتين (β-Carotene) الموجود في الجزر و الذي يتحول بفعل الأنزيمات إلى فيتامين أ .


β -Carotene

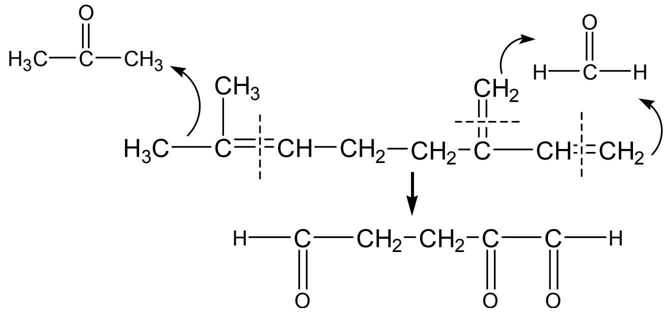
2–47 وضح تفاعل الأوزون والهدرجة على مركب Myrcene ؟

التركيب البنائي للمايرسين :

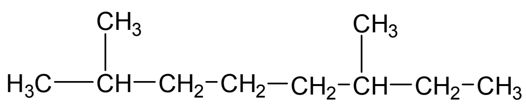


7-Methyl-3-methylene-1,6-octadiene

أ - نواتج التفاعل مع الأوزون :



ب - نواتج الهدرجة : يتفاعل مع ثلاث مولات من الهيدروجين وينتج ألكان مشبع .



أسئلة

48-2 حدد العلاقة بين المركبات في الفقرات التالية من حيث كونها متشكلات هندسية أو هيكلية أو موضعية ؟

a) cis-2-Hexene , trans-2-Hexene
b) 3-Hexene , 2-Hexene
c) 2-Methyl-2-butene , 1-Pentene
d) 2-Methyl-2-butene , 4-Methyl-2-pentene
f) 2-Methyl-2-pentene , 3-Methyl-2-pentene

49-2 أي من المركبات التالية يكون فيها تشكل هندسي (cis – trans) مع رسم كل متشكل ؟

a) $CH_3CH=CH_2$, b) $(CH_3)_2C=CHCH_3$, c) $ClCH=CHCl$, d) $BrCH=CH_2$

50-2 عينة مجهولة أعطى تحليل مطياف الكتلة 85.60 % كربون والباقي هيدروجين ، ما هو عدد الحلقات أو الروابط الزوجية التي تحتويها هذه العينة ؟

51-2 مركب يحتوي على حلقتين صيغته الجزيئية $C_{12}H_{13}N$ ، ما هو عدد مكافئات الهيدروجين التي يمتصها المركب علما بأن كل المتبقي روابط C-C زوجية ؟

52-2 أوجد معامل النقص الهيدروجيني للمركبات التالية وذلك من خلال مقارنتها بالألكانات المقابلة مرة؟ ومن خلال علاقة عدم التشبع المناسبة لكل مركب مرة أخرى ؟

a) Methyl cyclohexane , b) 2,4,6-Octatriene , c) C_9H_9OCl , d) $C_6H_4O_2NCl$
e) $C_6H_2O_6N_3Cl$, f) C_7H_5NS , g) C_7H_7NBr , h) C_7H_5NS

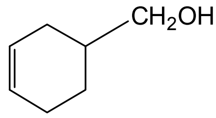
53-2 ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية ؟

a) 4-tert-Butyl-2-methyl heptane
b) 2-Chloro-1,3-butadiene
c) 2,3,3-Trimethyl-1,4,6-octatriene
d) 2-Methyl-1,5-hexadiene
e) trans-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexene
f) (Z)-3-isobutyl-2-heptene
g) (E)-4-allyl-1,5-octadiene
h) 1-(2-butenyl) cyclohexene
i) 3-vinyl cyclohexene
j) 5-(3-pentenyl)-1,3,6,8-decatetraene

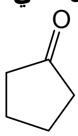
54-2 ما هو الناتج المتوقع من تفاعل Cyclopentene مع NBS في وجود الماء ؟

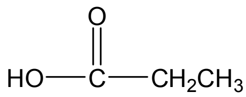
55-2 ما هي الألكينات المستخدمة في إنتاج الكحولات التالية بإضافة الهيدروبورن والأكسدة ؟

a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ b) $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$ c)



56-2 ما هو الألكين الذي يعطي عند تفاعله مع الأوزون في محلول مائي لـ H_2O_2 المركبين التاليين؟



, 

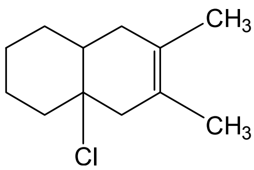
57-2 ما هي الألكينات التي تعطي النواتج التالية عند تفاعلها مع الأوزون في وجود الزنك ؟

a) $(CH_3)_2C=O + H_2C=O$, b) 2 equiv CH_3CH_2CHO

58-2 مبتدئا بـ 2,3-dimethyl-1,3-butadiene كيف تحصل على المركبات التالية ؟

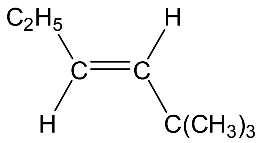
a) 1,2-dimethyl cyclohexene

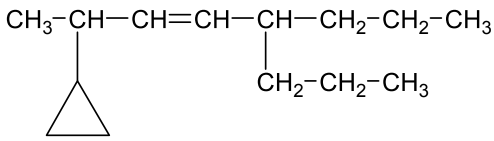
b)

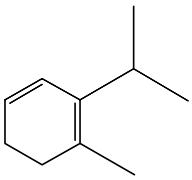


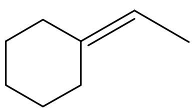
59-2 ما هو ناتج تفاعل 3,7-dimethyl-1-octene مع البرمنجنات في وجود أيون الهيدرونيوم ؟

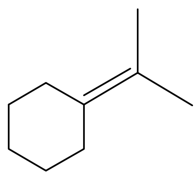
60-2 ما هو الاسم النظامي للمركبات التالية ؟

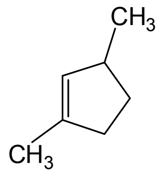


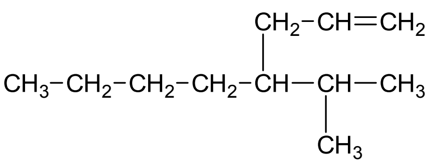


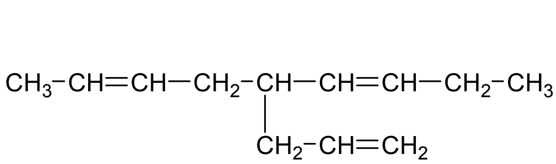










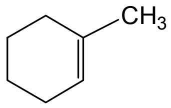


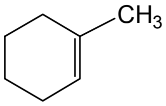
61-2 أكمل التفاعلات الآتية ؟

a) $CH_3-CH_2-CH=\underset{}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3 + HCl \longrightarrow$?

b) 2,2,4-Trimethyl-3-hexene + HI ⟶ ?

c) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[DMSO]{NBS\ ,\ H_2O}$?

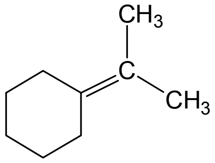
d)  $+KMnO_4$ (eq) $\xrightarrow{H^+}$?

e)  $\xrightarrow{O_3\ /\ Zn} \xrightarrow{CH_3COOH}$?

f) $CH_3-C(CH_3)=CH_2 + Br_2 \xrightarrow[solvent]{H_2O}$?

f) 2 $F_2C=CCl_2 \xrightarrow{200^oC}$?

g) 1,3-Butadiene + $F_2C=CF_2 \xrightarrow{125^oC}$?

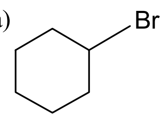
h)  $\xrightarrow[2)\ Zn\ ,\ H_3O^+]{1)\ O_3}$?

i) 1,3-Butadiene + Allyl chloride $\xrightarrow{heat}$? $\xrightarrow[2)\ KOH\ in\ alcohol]{1)\ H_2\ /\ Pd}$ Methylene cyclohexene

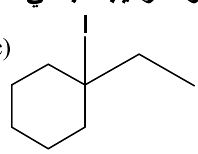
62–2 ما هو الاسم النظامي لناتج هدرجة الألكينات التالية ؟

a) 2-Methyl-2-pentene
b) 3,3-Dimethyl cyclopentene
c) 3-Methyl-1-butene
d) 1-Methyl-2-propylidene cyclopentane

63-2 ما هو التركيب البنائي للألكينات المستخدمة في تحضير هاليدات الألكيل التالية ؟

a) 

b) $CH_3CH_2\underset{Br}{C}HCH_2CH_2CH_3$

c) 

الألكاينـــات Alkynes : تحتـوي جزيئاتهـا علــى روابـط C≡C ثلاثيــة ويطلــق عليهــا اســم أسـتلينات Acetylenes نسبة للاسم الشائع لأول وأبسط ألكاين وهو Acetylene

تعتبر الألكاينات مشتقة من الألكانات المقابلة بنزع أربع ذرات هيدروجين من جزئ الألكان و تتبع **القانون العام** C_nH_{2n-2} وهو نفس القانون العام للألكينات الحلقية .

تسمية الألكاينات Nomenclature of alkynes

أولا / التسمية النظامية

1. يشتق اسم الألكاين من اسم الألكان المقابل باستبدال المقطع ane بالمقطع yne مع تحديد موقع الرابطة الثلاثية .

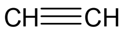
2. ترقم أطول سلسلة تحوي الرابطة الثلاثية من أقرب ذرة كربون طرفية للرابطة الثلاثية بغض النظر عن المجموعات المستبدلة .

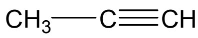
3. عند تساوي موقع الرابطة الثلاثية من طرفي السلسلة يتم الترقيم من أقرب تفرع إن وجد .
4. عند وجود رابطة ثلاثية وأخرى زوجية متماثلتان في الموقع ترقم السلسلة من أقرب كربون طرفية للرابطة الزوجية .

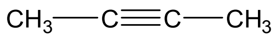
5. عند تماثل رابطة ثلاثية وأخرى زوجية في الموقع على السلسلة فأن الترقيم يبدأ من أقرب مجموعة مستبدلة أن وجدت .

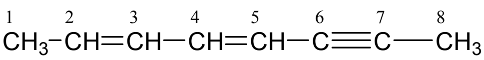
ثانيا / التسمية الشائعة : تسمى الألكاينات البسيطة كمشتقات للأستيلين .

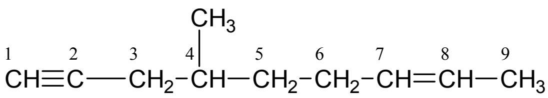
أمثلة

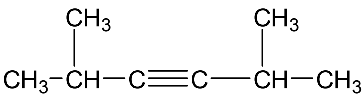

Ethyne
[Acetylene]

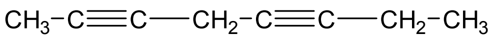

Propyne
[Methyl acetylene]


2-Butyne
[Dimethyl acetylene]


2,4-Octadiene-6-yne

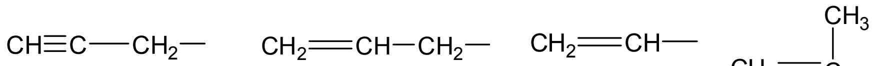

4-Methyl-7-nonen-1-yne


2,5-Dimethyl-3-hexyne
(Diisopropyl acetylene)


2,5-Octadiyne

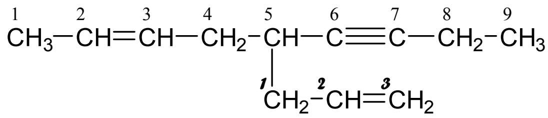
ملاحظة

- *لا توجد ألكاينات حلقية إلا في المركبات ذات الحلقات الكبيرة وهي في الغالب غير ثابتة .*
- *تسمى المجموعات الهيدروكربونية أحادية التكافؤ univalent groups للألكين والألكاين باستبدال الحرف e من نهاية الاسم بالمقطع yl*



Propargyl or 1-(2-Propyn**yl**) — Allyl or 1-(2-Propen**yl**) — Vinyl or Ethenyl — Isopropenyl

أمثلة

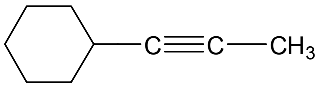


5-(2-Propenyl)-2-nonen-6-yne

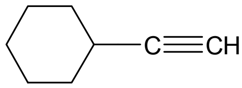
$HC\equiv C-CH_2Cl$

3-Chloro propyne

[Propargyl chloride]



1-Propynyl cyclohexane



Ethynyl cyclohexane

Synthesis of alkynes تحضير الألكاينات

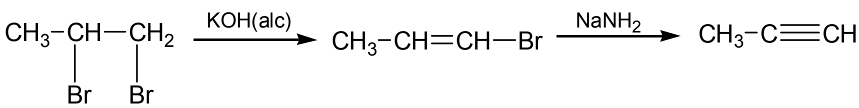
1 - **تحضير الأستيلين** : كان يحضر قديما بتفاعل الفحم مع حجر الكلس والماء

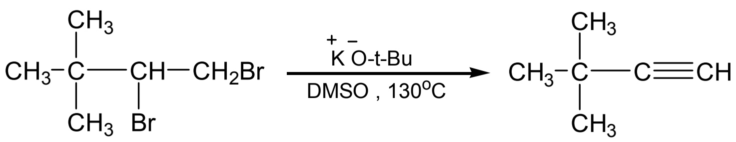
$$C + CaO \xrightarrow[2000^oC]{ZnO} CaC_2 \xrightarrow{170^oC} HC\equiv CH$$

وحديثا يمكن الحصول عليه في الصناعة بالانحلال الحراري للميثان .

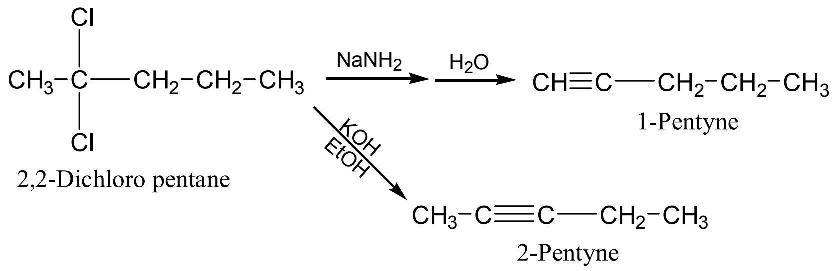
$$2\,CH_4 \xrightarrow[1200^oC]{steam} CH\equiv CH \quad + 3\,H_2$$

2 - **نزع هاليد الهيدروجين من المركبات ثنائية الهاليد** Dehydrohalogenation of alkyl dihalides





3 ـ من المركبات ثنائية الهاليد التوأمية Geminal dihalides : عند تحضير الألكاينات من هاليدات ألكيل توأمية يستخدم أميد الصوديوم لإنتاج الألكاينات الطرفية بينما يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم لإنتاج الألكاينات الوسطية .



4 ـ **من الألكاينات الأخرى** (يسمى هذا التفاعل بتفاعل الاستطالة)

$$HC\equiv CH + \overset{+}{Li}\overset{-}{N}H_2 \longrightarrow HC\equiv C^{-} Li^{+}$$

$$CH\equiv C^{-} Li^{+} + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\equiv CH$$

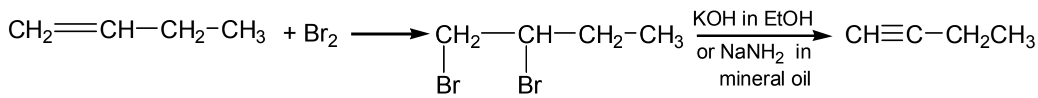
Lithum acetylide n-Butyl bromide 1-Hexyne

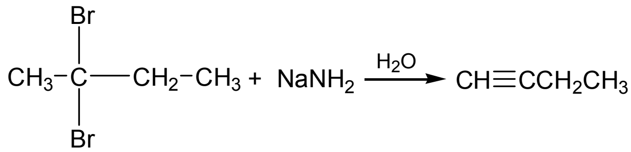
$$CH\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow CH\equiv C^{-} Na^{+}$$

$$CH\equiv C^{-} Na^{+} + CH_3-CH_2-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-C\equiv CH + NaBr$$

<u>64-2</u> **اكتب المعادلات الكيميائية المستخدمة في تحضير 1-Butyne من المركبات التالية ؟**

a) 1-Butene , b) 2,2-dibromo butane

a) 

b) 

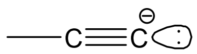
الخواص الفيزيائية Physical properties

الألكاينات منخفضة الوزن الجزيئي تكون في الحالة الغازية عند درجات الحرارة العادية وتذوب في المذيبات غير القطبية أو ضعيفة القطبية مثل (الإيثر و CCl_4 أو الألكانات السائلة) وهي ضئيلة الذوبان في الماء إلا أنها أعلى من ذوبانية الألكانات والألكينات ولها درجات غليان أعلى من درجات غليان الألكانات والألكينات المقابلة نظرا للقطبية الناتجة عن الرابطة الثلاثية .

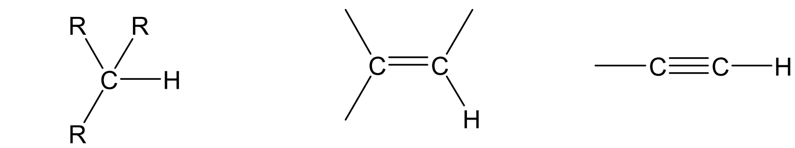
التفاعلات الكيميائية Chemical reactions

1 ـ تفاعل الألكاينات كحوامض Reaction as acids

نظرا لحمضية الألكاينات الطرفية يعتبر أيون الكاربانيون Carbanion المشتق منها قاعدة قوية .



Strong base



pk_a ≥ 55 42 25

$$R-C\equiv CH + Na \xrightarrow{(NH_3)_{eq}} R-C\equiv C^{-}:\ Na^{+} + NH_3$$

تتفاعل نترات الفضة النشادرية Ammonical Silver nitrate مع الألكاينات الطرفية فقط حيث تعطي راسب أبيض من ألكاينيد الفضة Silver alkynide R-C≡CAg↓ وكذلك يتفاعل مع $Cu(NH_3)_2^+$ بنفس الطريقة ويعطي راسب أحمر من ألكاينيد النحاس .

$$\mathbf{R}-C\equiv C-H + Ag(\overset{+}{N}H_3)_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-C\equiv C^{-}:Ag^{+}\downarrow + \overset{+}{N}H_4 + NH_3$$

White precipitate

$$\mathbf{R}-C\equiv C-H + Cu(\overset{+}{N}H_3)_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-C\equiv C^{-}:Cu^{+}\downarrow + \overset{+}{N}H_4 + NH_3$$

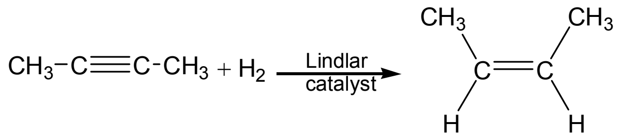
red precipitate

ملاحظة

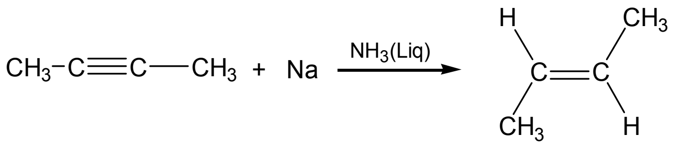
- *يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الألكاينات الوسطية والطرفية وكذلك بين الألكاينات الطرفية والألكينات لأنه يصعب التمييز بينها بإزالة لون البروم أو بالتفاعل مع البرمنجنات .*

2 - إضافة الهيدروجين Addition of hydrogen : تحتاج الألكاينات إلى ضعف كمية الهيدروجين التي تحتاجها الألكينات من الهيدروجين بسبب وجود الرابطة الثلاثية في جزيئاتها ويمكن التحكم في ناتج هدرجة الألكاينات من حيث الحصول على ألكينات أو ألكانات كما يلي :-

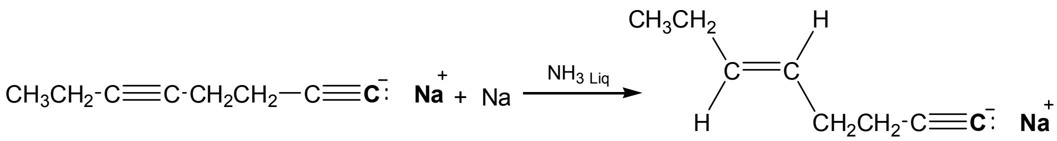
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2\ (2mol) \xrightarrow{Pt} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$



cis-2-Butene



trans-2-Butene

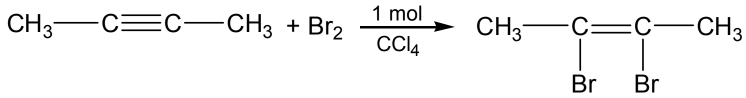


ملاحظة

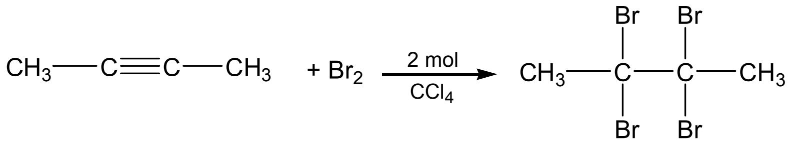
** لا يختزل الأستلين الطرفي بواسطة الصوديوم في محلول الأمونيا لأن أيون acetylide ينتج من تفاعل الأستلين مع الصوديوم وبالتالي يصبح مقاوم للاختزال .*

** يتكون حفاز ليندلار من فلز البلاديوم مرسب في كربونات الكالسيوم $Pd\text{-}CaCO_3$ ولكنه يكون سام مع أسيتات الرصاص أو يستخدم البلاديوم المرسب في كبريتات الباريوم $Pd\text{-}BaSO_4$ وهذا يكون سام مع مركب الكوينون .*

3 - إضافة الهالوجينات Addition of halogens

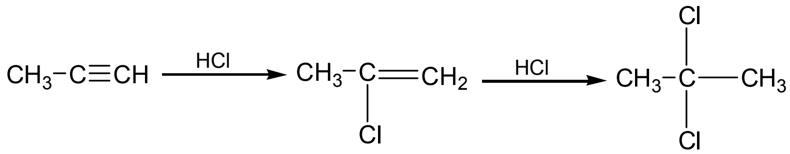


2-Butyne 2,3-Dibromo-2-butene



2-Butyne 2,2,3,3-Tetrabromo butane

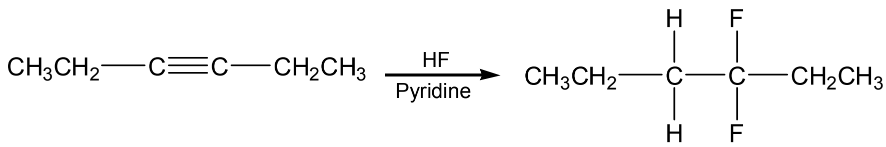
4 - إضافة هاليد الهيدروجين Addition of hydrogen halides : تتبع إضافة متفاعل غير متماثل إلى الألكاينات غير المتماثلة قاعدة ماركونيكوف .



Propyne Isopropenyl Chloride Isopropylidene chloride

bp $-23^{o}C$ bp $24^{o}C$ bp $70^{o}C$

عند استخدام HF في وجود البيريدين مع الألكاينات المتماثلة symmetric alkynes نحصل على ألكان ثنائي فلوريد توأمي geminal

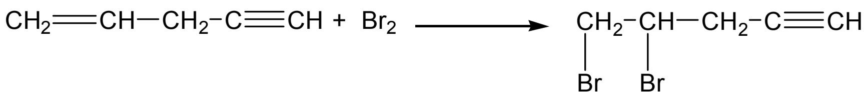


3-Hexyne 3,3-Difluoro hexane

75%

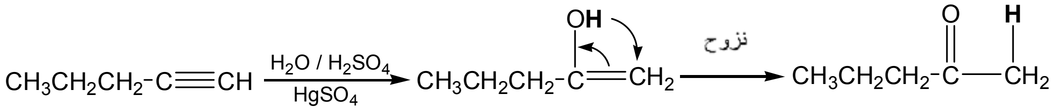
ملاحظة

** عند إضافة الهالوجين لمركب يحتوي على رابطة زوجية وأخرى ثلاثية فأنه يمكن التحكم في ناتج الإضافة وذلك عن طريق الإضافة البطيئة للهالوجين عند درجة حرارة منخفضة فتتم الإضافة على الرابطة الزوجية وتبقى الرابطة الثلاثية غير متأثرة في المركب .*



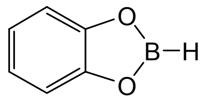
1-Penten-4-yne 4,5-Dibromo-1-pentyne

5 - إضافة الماء Addition of water : عند إضافة الماء للألكاينات تنتج مركبات تدعى enol وهي غير ثابتة بسبب وجود مجموعة هيدروكسيل ورابطة زوجية على نفس ذرة الكربون فيحدث لها عملية إعادة ترتيب تسمى بالنزوح tautomerization ينتج عنها مركبات الكربونيل .

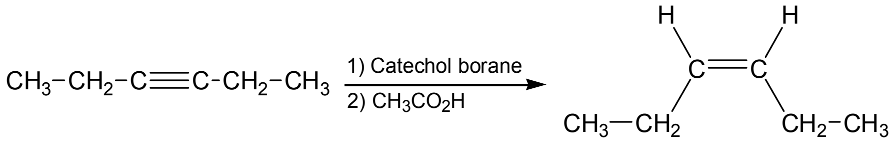


enol　　　　a Ketone

6 - التفاعل مع البوران العضوي Organoborane: هو كاشف مفضل للتحكم بالتفاعل للحصول على **cis- Alkene** وتركيبه البنائي هو :

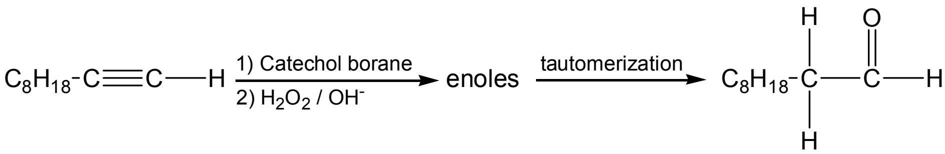


Catechol borane



3-Hexyne　　　　cis-3-Hexene

كما يتفاعل مع الألكاينات الطرفية ثم يعالج بفوق أكسيد الهيدروجين فينتج enol ثم يحدث له عملية نزوح فيتحول إلى ألدهيدات .



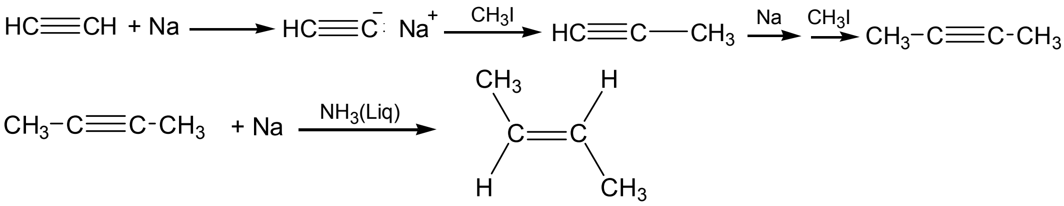
an Aldehyde

7 - أكسدة الألكاينات :هي تفاعلات تنشطر فيها جزيئات الألكاينات بالأكسدة Oxidation cleavage إلى أحماض كربوكسيلية وذلك بالتفاعل مع الأوزون أو برمنجنات البوتاسيوم القاعدية .

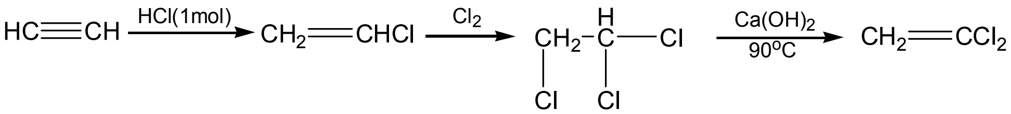
$$CH_3CH_2CH_2\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2CH_2\text{-}COOH \xrightarrow[H_3O^+]{KMnO_4} CH_3CH_2CH_2\text{-}COOH + HOOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}COOH$$

65-2 كيف تحصل على كل من : أ - trans-2-Butene ، ب - Vinylidene chloride ، ج - 1,2,3-Trichloro propane من الأستيلين ؟

أ -

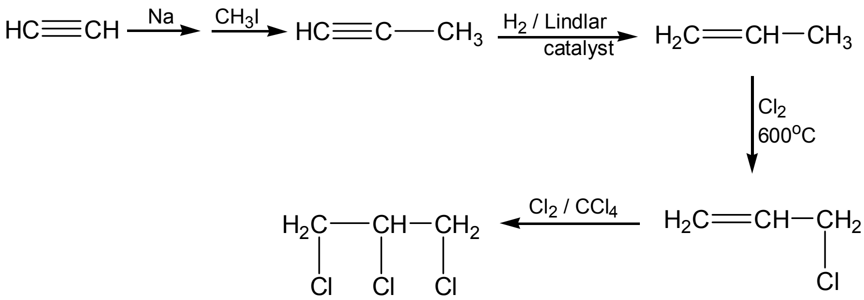


ب -



Vinyl chloride 1,1,2-Trichloro ethane Vinylidene chloride

ج -



90%

Allyl chloride
bp 45°C

66-2 ما هي نواتج تفاعل **2-Pentyne** مع كل من :-

a) $2H_2$, Pt catalyst . b) H_2,Lindlar catalyst . c) Br_2(mol) in CCl_4 .
d) 2HCl . e) i. $NaNH_2$, ii. CH_3I .

a) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow[\text{Catalyst}]{\text{Pt}} CH_3-(CH_2)_3-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{Catalyst}]{\text{Lindlar}}$ cis-Pentene

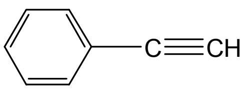
c) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + Br_2(1mol) \xrightarrow{CCl_4}$ 2,3-Dibromo-2-pentene

d) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + 2HCl \longrightarrow$ 2,2,and3,3-Dichloro pentane

e) No reaction

67-2 **ما هو التركيب البنائي للألكاين الذي يعطي المركبات التالية في كل مجموعة عند شطره باستخدام برمنجنات البوتاسيوم ؟**

a) Benzoic acid + CO_2 b) $CH_3CH_2CH_2COOH + HOOCCH_2CH_3$

a) 

b) $CH_3CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_3$

68-2 **أي من المركبات التالية يعطي راسب مع $Ag(NH_3)^+_2OH^-$:**

Isopentyne , 3-Hexyne , n-Hexyl acetylene

يعطي كل من المركبين n-Hexyl acetylene , isopentyne راسب لأنها ألكاينات طرفية Terminal

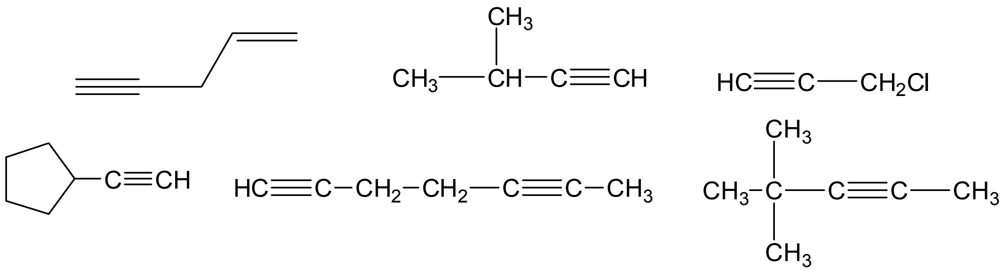
أسئلة

69-2 ما هو الاسم النظامي لنواتج تفاعل 1-Butyne مع كل مما يلي ؟

أ- مول واحد من Br_2

ب- $NaNH_2$ في الأمونيا .

70-2 سم المركبات التالية وفقا لنظام IUPAC ؟



71-2 أكمل التفاعلات الكيميائية الآتية ؟

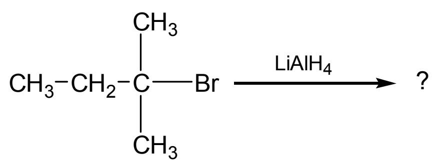
1) $HC\equiv CH \xrightarrow[NH_3\ aq]{NaNH_2} \ ? \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} \ ?$

2) $CH_3(CH_2)_5C\equiv CH \xrightarrow[H_3O^+]{Hg^{2+},\ H_2O} \ ?$

3) $CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[excess]{HBr} \ ?$

4) $CH_3(CH_2)_2C\equiv C(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow[Lindlar]{H_2} \ ?$

5) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow[2)\ H^+]{1)\ KMnO_4\ ,\ OH^-} \ ?$

6) 

72-2 اكتب المعادلات الكيميائية المستخدمة في التحضيرات التالية ؟

a) 1-Butyne from 1-Butene

b) 4,4-Dimethyl-1-pentyne from 4,4-Dimethyl-1-pentene

73-2 ما هي الكواشف المستخدمة لإجراء التحضيرات التالية ؟

a) cis-3-Hexene from 3-Hexyne
b) trans-3-Hexene from 3-Hexyne

74-2 مبتدئا بالأستلين والكواشف غير العضوية وهاليدات ألكيل مشبعة كيف تحضر المركبات التالية ؟

a) Methyl acetylene , b) 2-Pentene , c) cis-2-Butene
d) trans-2-Butene , e) trans-3-heptene

75-2 استنتج بناء الألكاينات في التفاعلات التالية وسمها ؟

1. $C_7H_{12} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-COOH + CH_3CH_2COOH$

2. $C_8H_{12} \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} HOOC-(CH_2)_6-COOH$

3. $C_7H_{12} \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3-(CH_2)_5-CH_3$

76-2 ثلاث متشكلات a,b,c للصيغة الجزيئية C_5H_8 تزيل لون البروم في CCl_4 ، وعند التفاعل مع نترات الفضة النشادرية واحد فقط يتفاعل ويكون راسب أبيض a ، كل من a,b تعطي n-Pentane عند معالجتها بوفرة من الهيدروجين في وجود حفاز مناسب ، أما المتشكل c فيمتص مول واحد من الهيدروجين ويعطي هيدروكربون مشبع صيغته الجزيئية C_5H_{10} . ما هي التراكيب البنائية المحتملة للمركبات الثلاثة ؟

77-2 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

a) 5-Methyl-1-hexyne , b) 1-Chloro-2-butyne , c) Cycloheptyne
d) 3,3-Dimethyl-1-butyne , e) 2-Octene-6-yne , f) Diethyl acetylene

78-2 كيف تميز باختبار بسيط بين كل من ؟

a) Propane and Propyne
b) Propene and Propyne
c) 2-Butyne and 1-Butyne

79-2 لماذا يكون Ethyne هو الألكاين الوحيد الذي يعطي ألدهيد عند إماهته ؟

الهيدروكربونات الأروماتية Aromatic hydrocarbons

يطلق على الهيدروكربونات الأروماتية اسم الأرينات Arenes وهي عبارة عن مركبات هيدروكربونية تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين واحدة على الأقل وهي وحدة حلقية غير مشبعة تتكون من ست ذرات كربون بها روابط زوجية وفردية متعاقبة .

شروط الأروماتية

لكي يطلق على المركب اسم أروماتي لابد وأن تتوفر فيه الشروط التالية :-

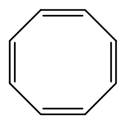
1. أن يحتوي المركب على حلقة بها روابط فردية وزوجية متعاقبة (رنين) .
2. أن يكون المركب مسطح وفي مستوى واحد .
3. لا يخضع المركب لتفاعلات الإضافة بسهولة .
4. أن يتفاعل عن طريق الاستبدال الإلكتروفيلي .
5. يجب أن تنطبق على المركب قاعدة " هوكل Huckle's rule "

قاعدة هوكل

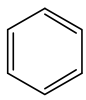
وضع الفيزيائي الألماني Erich Huckel سنة 1931م قاعدة للمركبات الأروماتية تعتمد على عدد إلكترونات بآي في المركب وأطلق عليه عدد هوكل ويساوي 4n+2 حيث n تساوي عدد صحيح (0,1,2,...) وعند التعويض بقيم n تنتج أعداد هوكل للأروماتية ولكي تنطبق القاعدة على المركب يجب أن يتساوى عدد إلكترونات بآي المتعاقبة في المركب مع أحد أعداد هوكل المحسوبة .

n =	0	1	2	3
4n+2	2	6	10	14

أمثلة :



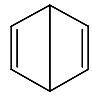
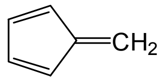
لا تنطبق عليه قاعدة هوكل بسبب احتواءه على **8** إلكترونات بآي .



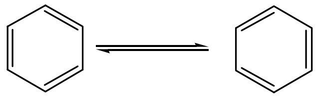
تنطبق عليه قاعدة هوكل لأنه يحتوي على **6** إلكترونات بآي وهي تتساوى مع أحد أعداد هوكل .

البنزين Benzene

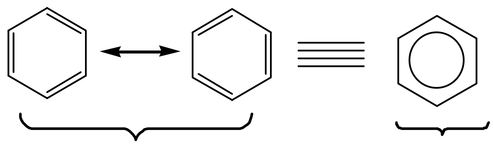
البنزين أهم وأول أفراد عائلة الهيدروكربونات الأروماتية ولقد أكتشفه لأول مرة Michael Faraday سنة 1825م في زيت الحوت المتحلل حراريا وبعد اكتشافه بدأ الكيميائيون في دراسة خواصه وعندها بدأت الصعوبات التي تمثلت في وضع التركيب البنائي له حيث أظهر تحليل البنزين أنه يتكون من عنصري الكربون والهيدروجين فقط وأن الصيغة الجزيئية له هي C_6H_6 وهذا يعني أنه على درجة عالية من عدم التشبع فتم اقتراح عدة تراكيب مختلفة منها ما يلي :-



$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ $H_2C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$

لقد تم استبعاد كل هذه التراكيب لأن البنزين لا يخضع لتفاعلات الإضافة وهذه التراكيب تتفاعل بالإضافة وكذلك يعطي بعض منها خليط من النواتج عند الهلجنة بسبب وجود أكثر من نوع من الهيدروجين ولقد اقترح Kekule تركيب حلقي سداسي يحتوي على ثلاث روابط زوجية وأفترض أنه في حالة اتزان بين المركبين التاليين :-



لقد أثبتت الدراسات أن جميع روابط C-C متساوية في الطول تبلغ 1.39°A تقريباً أي أنها أقصر من روابط C-C الأحادية وأطول من روابط C=C الزوجية وهذا ما تعارض مع تراكيب Kekule فلو كان المركبين في حالة اتزان لكانت روابط C-C الفردية أطول من روابط C=C الزوجية كما في الألكانات والألكينات ولكن تم التوصل أخيرا إلى أن الروابط الزوجية غير متمركزة داخل الحلقة بل في حالة تبادل مستمر مع الروابط الفردية نتيجة للرنين Resonance الذي يسبب الثبات العالي لحلقة البنزين ومقاومتها لتفاعلات الإضافة وأصبح يمثل البنزين بدائرة داخل الحلقة إلا أنه حتى الآن تستخدم تراكيب Kekule للبنزين .



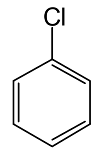
الشكل الهجيني للبنزين   **أشكال رنينيـة**

الخواص الفيزيائية للبنزين physical properties of benzene

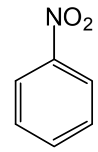
1. سائل متطاير له رائحة عطرية .
2. يغلي عند 80.1°C ويتجمد عند 5.5°C وكثافته $0.88\ g\ Cm^{-3}$
3. لا يمتزج مع الماء ويمتزج مع المذيبات العضوية غير القطبية مثل الإيثر .
4. مذيب جيد لكثير من المواد العضوية لذا يستخدم في التنظيف الجاف وفي إذابة الدهون .

تسمية مشتقات البنزين Nomenclature derivatives of benzene

هناك نظامان لتسمية مشتقات البنزين : في **النظام الأول** تسمى باتخاذ البنزين كاسم أساسي للمركب مثل :

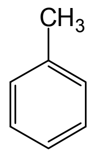


Chloro benzene

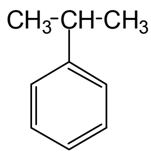


Nitro benzene

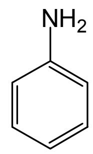
وفي **النظام الثاني** تتخذ المجموعة البديلة وحلقة البنزين أساسا للاسم مثل :



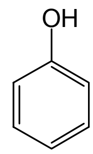
bp 111°C
Toluene



152°C
Cumene



184°C
Aniline



mp 43
Phenol

قواعد التسمية

1. **عند وجود مجموعتان مستبدلتان** على حلقة البنزين نستخدم الترقيم بحيث تأخذ ذرة الكربون التي تتصل بالمجموعة التي لها أسبقية التسمية الرقم 1 ويكون اتجاه الترقيم لأقرب مجموعة مستبدله .

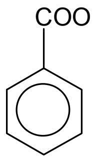
   أو تستخدم المقاطع التالية لتدل على موقع المجموعتان بالنسبة لبعضهما كما يلي :-

   أورثو " o " Ortho : تدل على أن المجموعتان على ذرتين كربون متجاورتين -2,1
   ميتا " m " Meta : تدل على أن المجموعتان تفصل بينهما ذرة كربون واحدة -3,1
   بارا " p " Para : تدل على أن المجموعتان في وضع متقابل على الحلقة -4,1

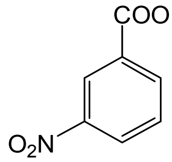
2. **عند وجود أكثر من مجموعتين مستبدلتين** على الحلقة تستخدم الأرقام لتحديد مواقعها بحيث تعطى المجموعات أقل أرقام ممكنة .

3. **عند اتصال حلقة البنزين بسلسلة هيدروكربونية طويلة** فأن حلقة البنزين تسمى كمجموعة مستبدلة حيث يطلق عليها كلمة Phenyl وتختصر بـ Ph ويرمز لها بالرمز C_6H_5- بينما يطلق على المجموعة $C_6H_5CH_2$ اسم Benzyl

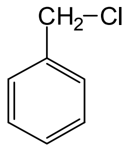
أمثلة على تسمية البنزين



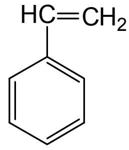
Benzoic acid



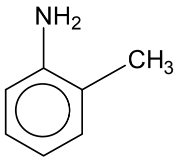
3-Nitro benzoic acid
[m-Nitro benzoic acid]



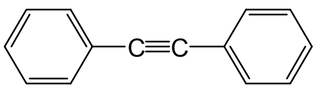
bp 179°C
Benzyl chloride



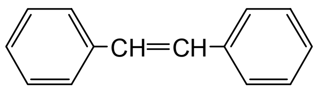
bp 145°C
Vinyl benzene
[Styrene]



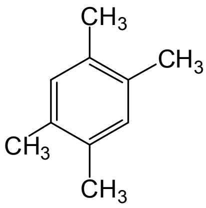
2-Methyl aniline
[o-Toluidine]



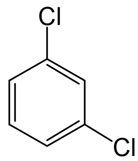
Diphenyl acetylene
[Tolan]



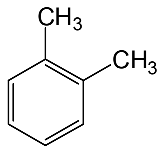
1,2-Diphenyl ethene
[Stillbene]



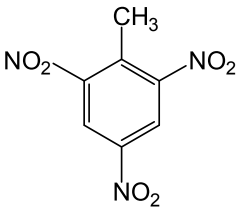
1,2,4,5-tetra-Methyl benzene
[Durene]



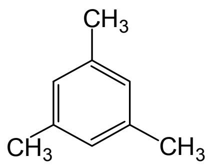
1,3-Dichloro benzene
or m-Dichloro benzene



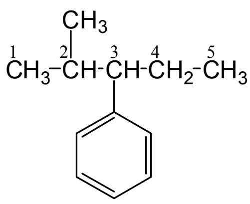
1,2-Dimethyl benzene
[o-Xylene]



2,4,6-Trinitro toluene
[T . N . T]



1,3,5-Trimethyl benzene
[mesitylene]



2-Methyl-3-phenyl pentane

80-2 أعد تسمية المركبات التالية وفقا للنظام الثاني لتسمية البنزين ؟

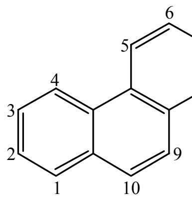
a) 1-Chloro-2-methyl benzene
b) 1-Hydroxy-4-nitro benzene
c) 3-Amino-1-ethyl benzene

a) o-Chloro toluene , b) p-Nitro phenol , c) m-Ethyl aniline

81-2 سم المركب 2-Chloro-p-xylene وفقا للنظام الأول لتسمية البنزين ؟

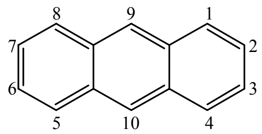
2-Chloro-1,4-dimethyl benzene

أشباه البنزين Benzenoids : هي مركبات صلبة تحتوي على حلقات بنزين مندمجة مع بعضها مثل النفثالين والأنثراسين والفنانثرين وهي ابسط مركبات هذه الفئة .



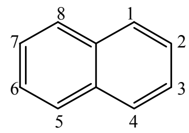
Phenanthrene

mp = 101°C



Anthracene

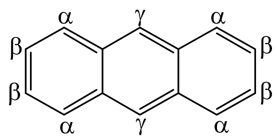
216°C

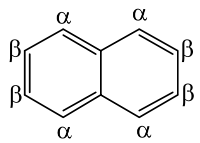


Naphthalene

80°C

عند تسمية مشتقات أشباه البنزين يتم تحديد مواقع المجموعات المستبدلة بالأرقام الموضحة سابقاً أو تستخدم الأحرف اللاتينية في تحديد المواقع كما يلي :-



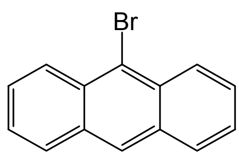


وفي حالة وجود مجموعتين مستبدلتين تستخدم المقاطع التالية كبادئة توضع موقع المجموعتين بالنسبة لبعضها

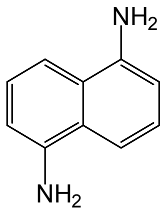
1,2→ ortho , 1,3→ meta , 1,4 → para

1,5 → ana , 1,6 → epi , 1,7 → kata

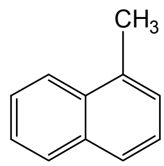
1,8 → peri , 2,6 → amphi , 2,7 → pros



9-Bromo anthracene



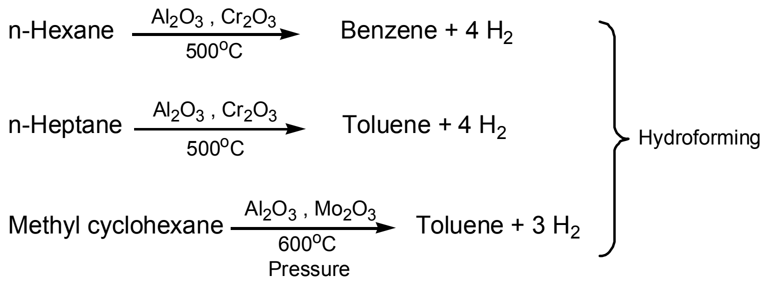
1,5-Diamino naphthalene
or ana-Diamino naphthalene

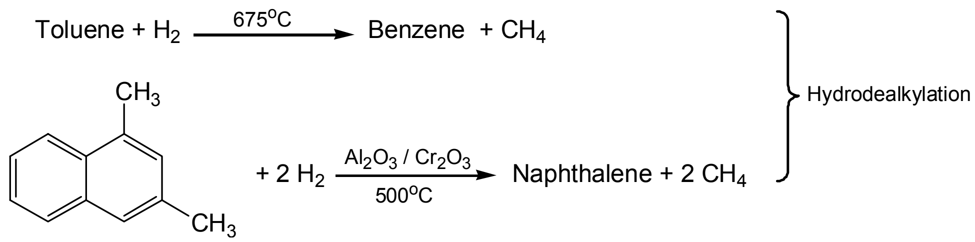


1-Methyl naphthalene
or α-Methyl naphthalene

تحضير البنزين والتولوين والنفثالين

أدى ازدياد الطلب على البنزين والتولوين والنفثالين إلى اعتماد الصناعة على المشتقات التالية :
n-Hexane , n-Heptane , Methyl cyclohexane , 1,3-Dimethyl naphthalene وهي عبارة عن مواد تنتج من التجزئة النفطية Fractionated petroleum أو من التقطير الإتلافي للفحم الحجري Destructive distillation

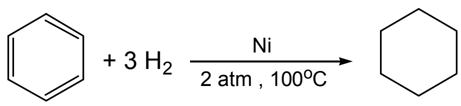




Reactions of benzene تفاعلات البنزين

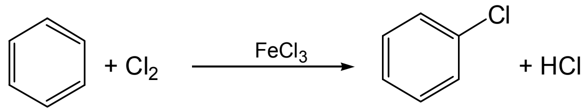
1- تفاعل الاحتراق Combustion reaction : يحترق البنزين في وجود الهواء الجوي ويعطي ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء ويشتعل بلهب مدخن في كمية محددة من الأكسجين نظرا لارتفاع نسبة الكربون فيه .

2- تفاعل الهدرجة Hydrogenation : يتفاعل البنزين مع الهيدروجين بالإضافة تحت ظروف خاصة جدا من الضغط ودرجة الحرارة في وجود فلز النيكل أو البلاتين الساخن فيتحول إلى هكسان حلقي وكذلك عندما يتفاعل مع الكلور تحت نفس الظروف في ضوء الشمس ينتج Hexachloro cyclohexane ، **(ص-240)**

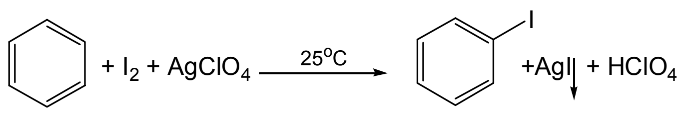


3- تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي Electrophilic substitution reactions

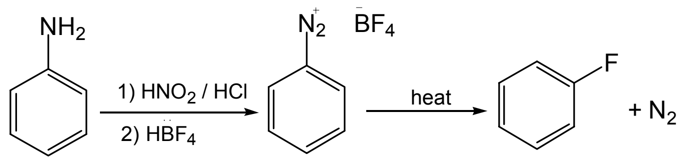
أ . تفاعل الهلجنة Halogenation : يتفاعل البنزين مع الكلور والبروم بسرعة وفي وجود حمض لويس مثل : $FeCl_3$ أو $AlCl_3$ الذي يعمل على كسر الرابطة في جزئ الهالوجين لأن إلكترونات بـآي في البنزين غير قادرة على ذلك لأنها تكون مشدودة بقوة نحو ذرات الكربون بسبب الرنين .



ولكي يتفاعل البنزين مع اليود يتم إضافة فوق كلورات الفضة لمخلوط التفاعل وذلك لضعف فاعلية اليود .

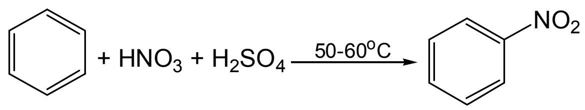


وبسبب فاعلية الفلور العالية فأنه يتفاعل مع البنزين بسرعة ويصعب التحكم في نـاتج التفاعل عند الفلورة الأحادية لذا يتم الحصول على Fluoro benzene بطريقة غير مباشرة كما يلي :-

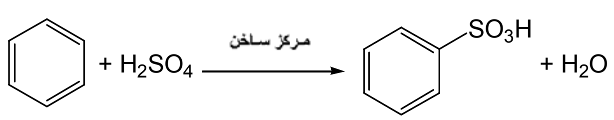


Fluoro borate

ب. تفاعل النيترة Nitration : هو عبارة عن تفاعل إدخال مجموعة نيترو NO_2 على الحلقة ويتم ذلك باستخدام مزيج النيترة وهو عبارة عن مزيج من حمض النتريك وحمض الكبريتيك المركزين بنسبة 1:1 حيث يقوم حمض الكبريتيك بزيادة تركيز الإلكتروفيل NO_2^+ ومنع حدوث التفاعل العكسي .

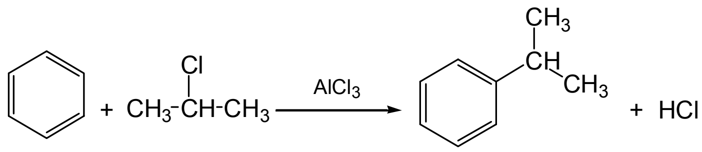


ج. تفاعل السلفنة Sulphonation :هو إدخال مجموعة السلفونيك SO_3H على الحلقة بالتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز في درجة حرارة عالية أو باستخدام حمض الكبريتيك المدخن عند درجة حرارة معتدلة (حمض الكبريتيك المدخن هو الحمض الذي يحتوي على غاز SO_3 ذائب فيه)



Benzene sulfonic acid

د. الكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation : اكتشف كل من الكيميائيين تشارلس فريدل Charles Friedel وجيمس كرافت James M. Crafts سنة 1877م طريقة لإحلال مجموعة ألكيل ومجموعة الأسيل على حلقة البنزين حيث ترتبط المجموعتين كإليكتروفيل في وجود $AlCl_3$ كحفاز .

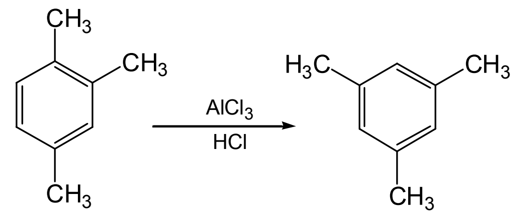


من عيوب ألكلة فريدل - كرافت :

i - حدوث الألكلة المتعددة للبنزين حيث تعمل مجموعة الألكيل الدافعة للإلكترونات على تنشيط الحلقة تجاه الإلكتروفيل .

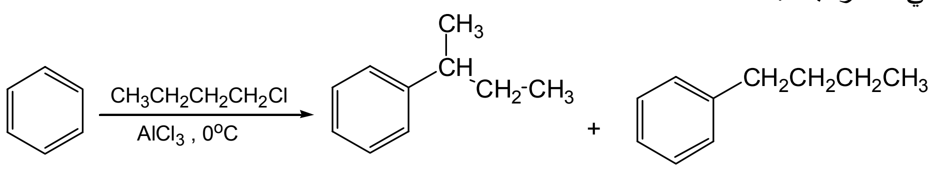
ii - لا تحدث تفاعلات فريدل - كرافت عند وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات على الحلقة .

iii - أحيانا تغير مجموعات الألكيل مواقعها على الحلقة .



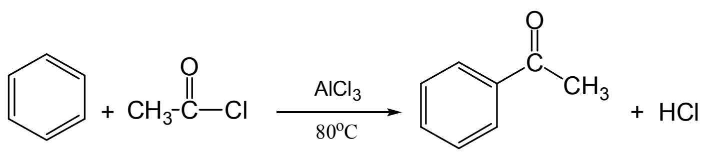
1,2,4-Trimethyl benzene [psi-Cumene] — 1,3,5-Trimethyl benzene [Mesitylene]

iv - حدوث إعادة ترتيب للكاتيونات الكربونية أثناء تكونها بحيث يعتمد الناتج الرئيسي على الكاتيون الكربوني الأكثر ثباتا .



sec-Butyl benzene 65% — n-Butyl benzene 35%

هـ. اسيلة فريدل - كرافت Acylation



82-2 اشرح سبب عدم حدوث التفاعلين التاليين ؟

1) Aniline + CH_3Cl $\xrightarrow{AlCl_3}$ No reaction

2) Benzene + Chloro benzene $\xrightarrow{AlCl_3}$ No reaction

1) **في التفاعل الأول** مجموعة الأمين تتفاعل مع حامض لويس فتمنع تكوين الكاتيون الكربوني .

2) **في التفاعل الثاني** Chloro benzene غير قادر على تكوين كاتيون كربوني بسهولة نظرا لتهجين sp^2 الذي يجعل الإلكترونات أقرب إلى النواة بالإضافة للرنين الذي يضفي على رابطة C-Cl شيئا من صفات الرابطة الزوجية .

83-2 كيف تميز بين البنزين والمركبات التالية : 1) Cyclohexane , 2) Cyclohexene ؟

1) البنزين والسايكلوهكسان

عن طريق الإذابة في حمض الكبريتيك : حيث يتفاعل البنزين ولا يتفاعل سايكلوهكسان .

أو إزالة لون البروم في وجود حامض لويس : يزيله البنزين ولا يتفاعل سايكلوهكسان .

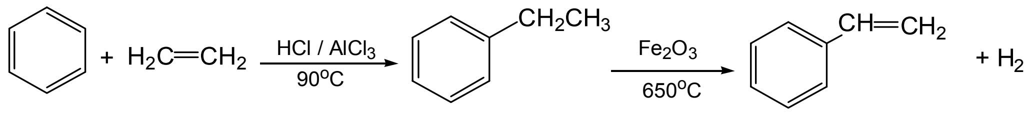
2) البنزين وسايكلوهكسين

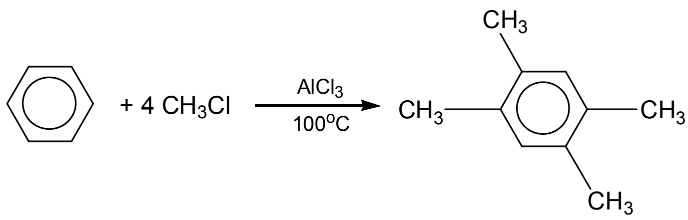
التفاعل مع حمض الكبريتيك : حيث يتفاعل سايكلوهكسين اسرع من البنزين .

أو إزالة لون البرمنجنات في وسط قاعدي : لا يتفاعل البنزين .

أو عن طريق إزالة لون البروم في رابع كلوريد الكربون : لا يتفاعل البنزين .

84-2 كيف تحصل على كل من : Styrene , Durene من البنزين ؟





تفاعلات مشتقات البنزين Reaction of benzene derivatives

تعتمد نواتج تفاعلات مشتقات البنزين على نوع المجموعة المستبدلة على الحلقة حيث تنقسم إلى :-

مجموعات منشطة activate: هي المجموعات التي تجعل الحلقة أكثر فاعلية من البنزين .

مجموعات مخملة deactivate: هي مجموعات تجعل الحلقة أقل فاعلية من البنزين .

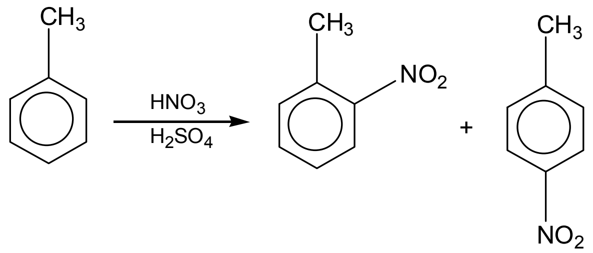
ولهذه المجموعات تأثير على توجيه الإلكتروفيل كما يلي : -

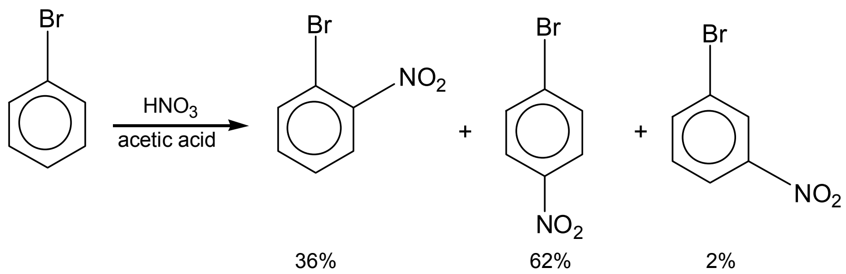
مجموعات منشطة توجه إلى موقعي أورثو و بارا :- $-NHCOCH_3$, -R , -OH , -OR , $-NH_2$

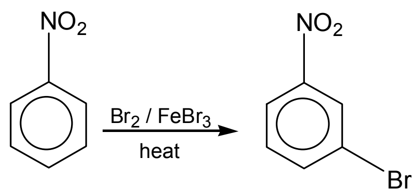
مجموعات مخملة توجه إلى موقعي أورثو وبارا :- -X = F , Cl , Br , I

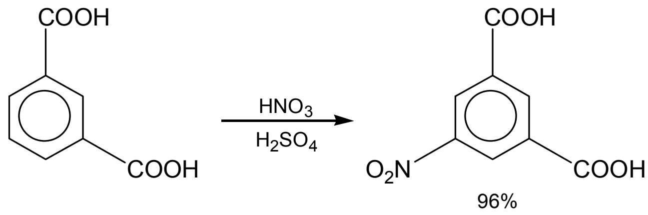
مجموعات مخملة توجه إلى موقع ميتا :- $-SO_3H$, $-NO_2$, -CN , -COR , -CHO , -COOH

أمثلة : توضح أثر المجموعات على توجيه الإلكتروفيل .

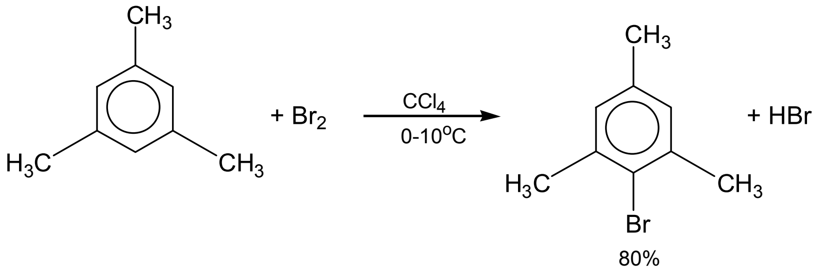


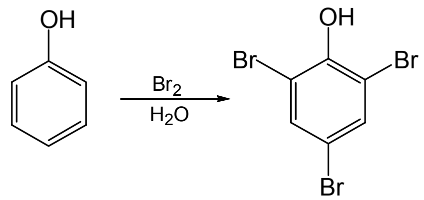




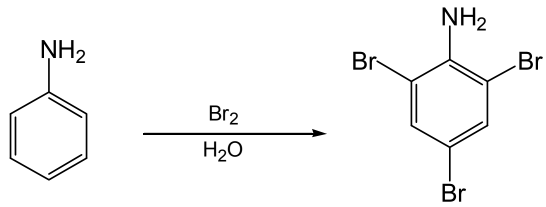


وعند تفاعل Mesitylene مع البروم فأن التفاعل يتم تحت ظروف عادية جداً ومن دون الحاجة إلى حمض لويس بسبب وجود ثلاث مجموعات ميثيل على الحلقة .



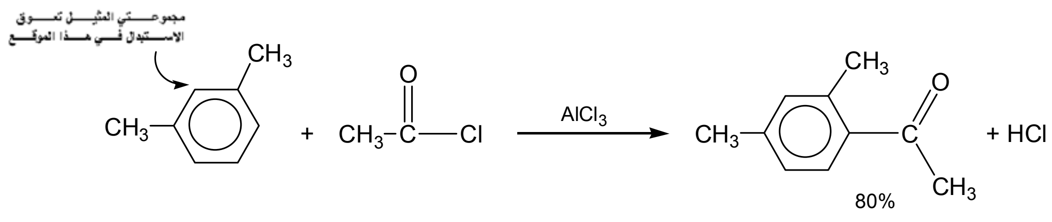


Phenol 2,4,6-Tribromo phenol



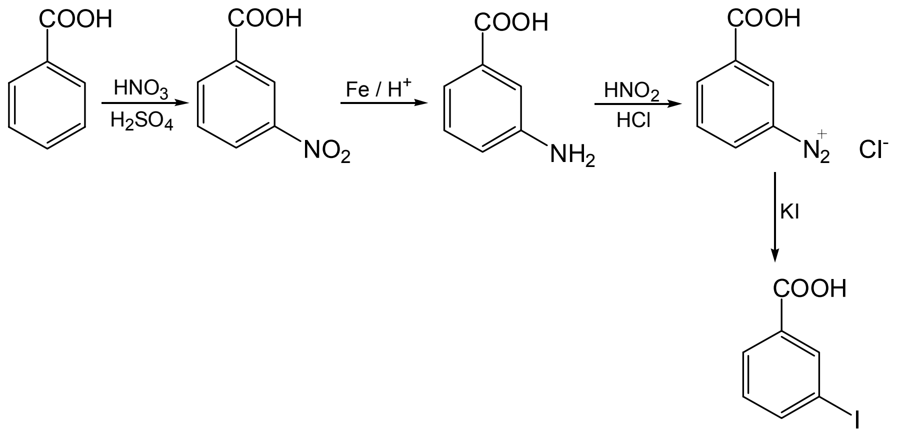
Aniline 2,4,6-Tribromo aniline

نلاحظ في التفاعلين السابقين أنه لم يستخدم حفاز [حمض لويس] وذلك بسبب قوة مجموعتي الهيدروكسيل والأمين وعند أسيلة فريدل - كرافت للمركب m-Xylene فأن مجموعة Acyl لا تستبدل في الموقع أورثو بين مجموعتي المثيل بسبب قوة تنافر فاندر فال بين الإلكتروفيل ومجموعتي المثيل .

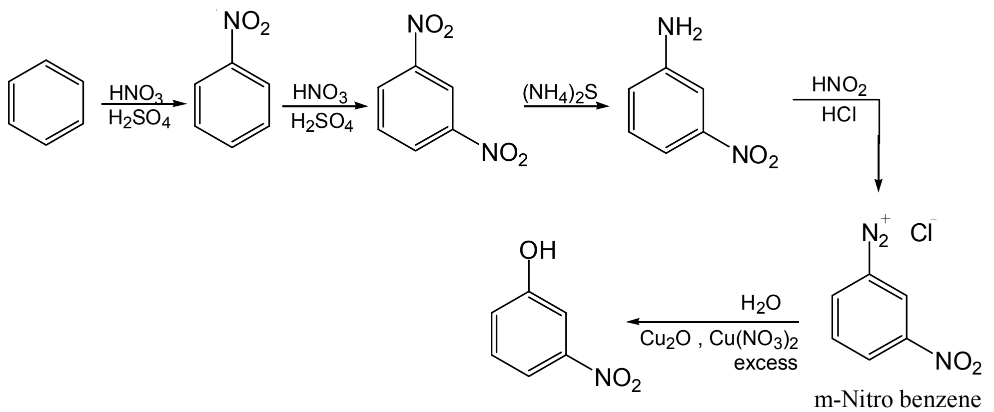


85-2 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

a) Benzoic acid → m-Iodo benzoic acid

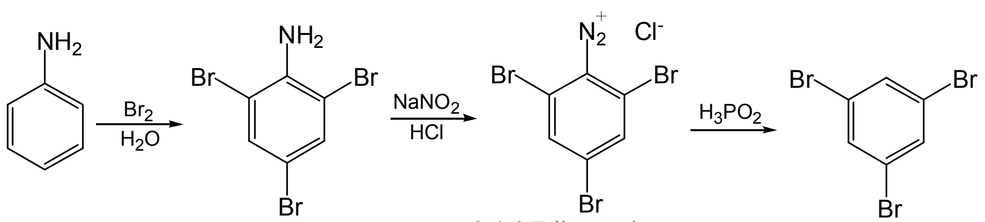


b) Benzene → m-Nitro phenol



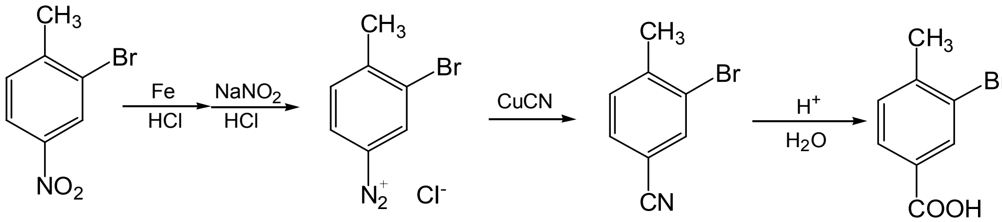
m-Nitro benzene
diazonium chloride

c) Aniline → 1,3,5-Tribromo benzene



2,4,6-Tribromo benzene
diazonium chloride

d) 2-Bromo-4-nitro toluene → 3-Bromo-4-methyl benzoic acid

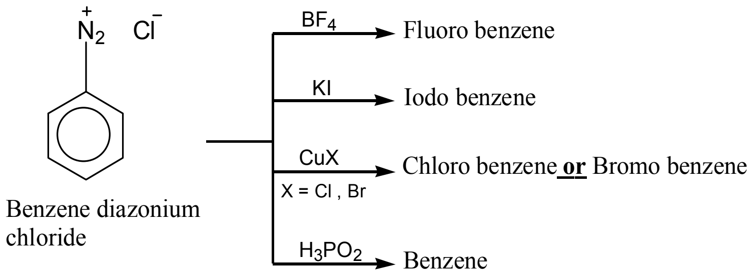


3-Bromo-4-methyl benzene diazonium chloride

3-Bromo-4-methyl benzonitrile

ملاحظة

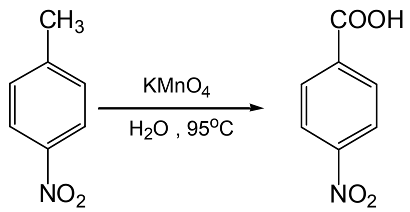
- *إن أملاح الدايزونيوم مهمة في تحضير العديد من مشتقات البنزين حيث يعتمد على نوع الكاشف المضاف كما يلي :-*

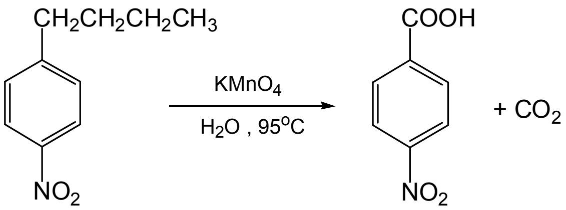


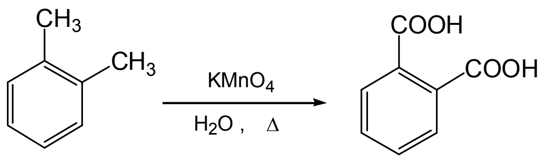
تفاعلات ذرة الكربون البنزيلية

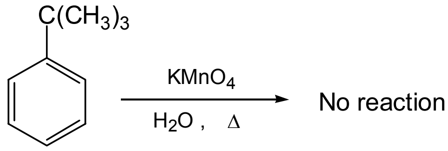
1 - أكسدة ألكيل بنزين Oxidation of alkyl benzene

يمكن أن تؤكسد مجموعة الألكيل في البنزين إلى مجموعة كربوكسيل باستخدام برمنجنات البوتاسيوم في وسط قاعدي .



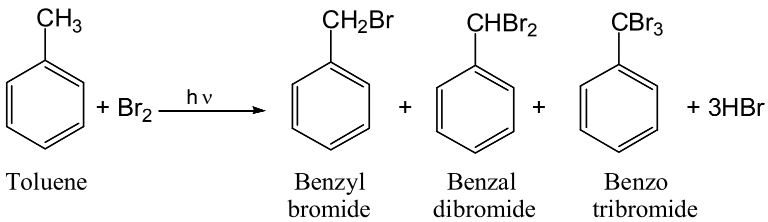


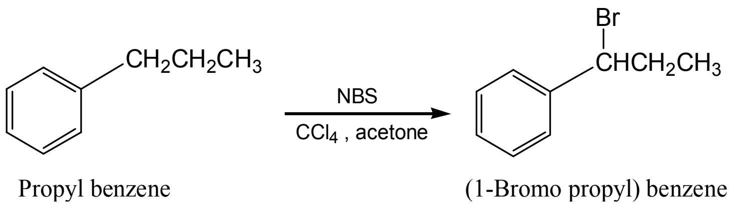




في المعادلة الأخيرة لم يحدث تفاعل لأن عملية الأكسدة تتم في ذرة الكربون المرتبطة بالحلقة مباشرة Benzylic carbon شرط وجود ذرة هيدروجين بنزيلية وهذا غير متوفر في مجموعة t-Butyl

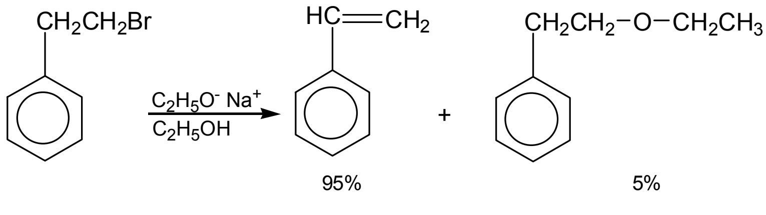
2 - **هلجنة ألكيل بنزين** Halogenation of alkyl benzene



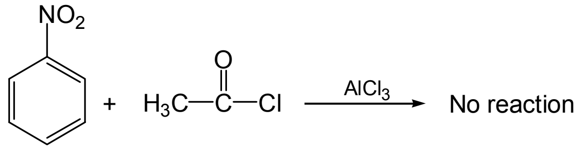


عند استخدام NBS فأن التفاعل لا يعطي خليط من نواتج الهلجنة لأن عملية الهلجنة تتم في الموضع البنزيلي benzylic position

3 - تفاعل حذف هاليد الهيدروجين : (صـ97-)



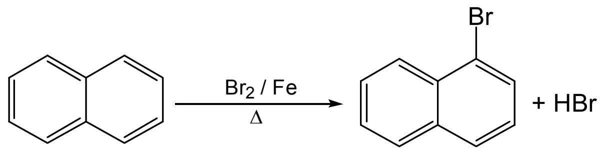
86-2 كيف تفسر عدم حدوث التفاعل التالي ؟



لأن مجموعة النيترو NO_2 مجموعة ساحبة للإلكترونات ومخملة قوية ، وكذلك أيون acylium ion إلكتروفيل رديء نسبيا $R-\overset{+}{C}=\ddot{O}: \longleftrightarrow R-C\equiv \overset{+}{O}:$

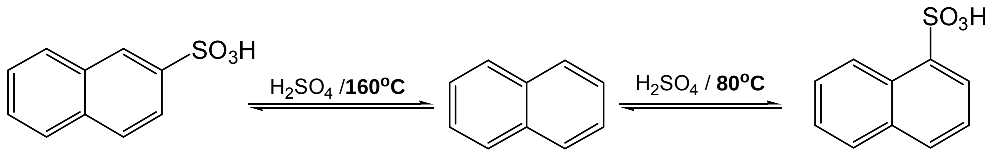
تفاعلات النفثالين Reactions of naphthalene

1 - الهلجنة Halogenation

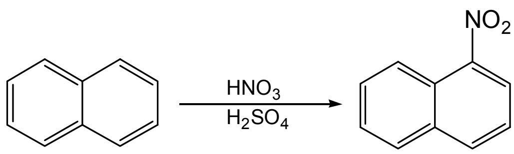


Naphthalene 1-Bromo naphthalene

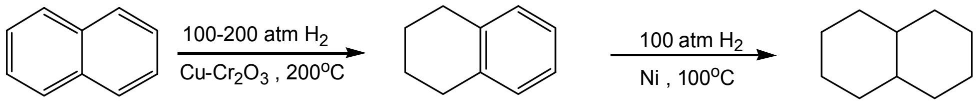
2 - السلفنة Sulphonation : يعتمد ناتج هذا التفاعل على درجة الحرارة حيث يكون الناتج السائد عند درجة الحرارة المنخفضة هو متشكل - 1 - وعند درجات حرارة مرتفعة يكون الناتج السائد هو متشكل - 2 - وذلك بسبب تأثير الرنين على تكوين الوسيط الكربوكاتيوني في الموضعين .



3 - النيترة Nitration



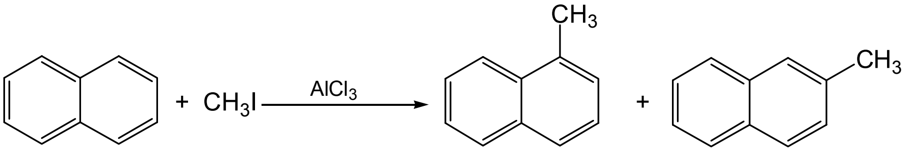
4 - الهدرجة Hydrogenation **:** إن هدرجة حلقة واحدة في النفثالين تكون أسهل من هدرجة حلقة البنزين ويمكن أن يتوقف التفاعل عند هدرجة أحدى الحلقتين وذلك باختيار الحفاز والظروف المناسبة مثل (فلز النحاس في وجود أكسيد الكروم) ويمكن أن تستمر الهدرجة ويتكون هيدروكربون مشبع .



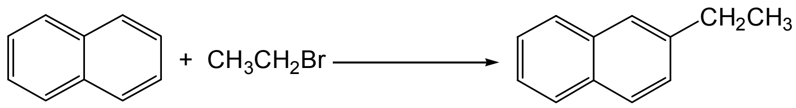
1,2,3,4-Tetrahydro naphthalene [Tetralin] — Decahydro naphthalene [Decalin]

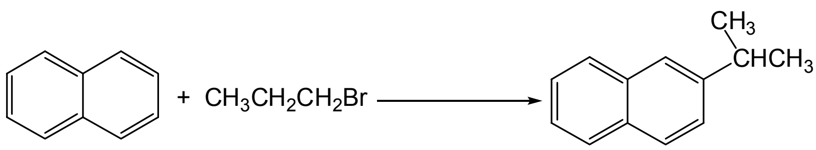
5 - الألكلة

تفاعل فريدل ـ كرافت :

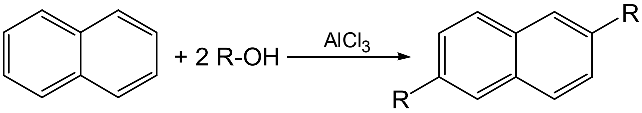


التفاعل مع هاليد الألكيل :

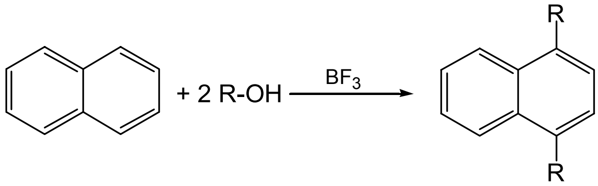




التفاعل مع الكحول : عند استخدام ثلاثي كلوريد ألالومنيوم يكون متشكل 2,6 هو السائد وعند استخدام ثلاثي فلوريد البورن يكون متشكل 1,4 هو السائد .



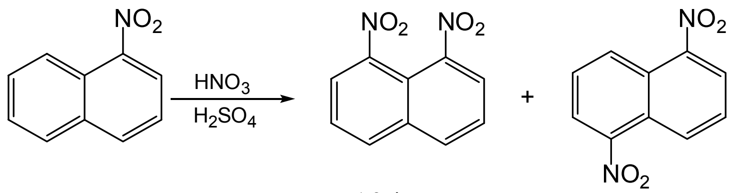
2,6- isomer
amphi-Dialkyl naphthalene



1,4- isomer
para-Dialkyl naphthalene

تفاعلات مشتقات النفثالين

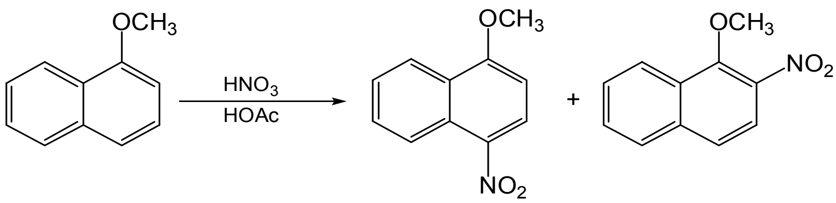
تعتمد تفاعلات مشتقات النفثالين على المجموعة المستبدلة على الحلقة فإذا كانت مجموعة مخملة فأنه يصعب الاستبدال على نفس الحلقة .



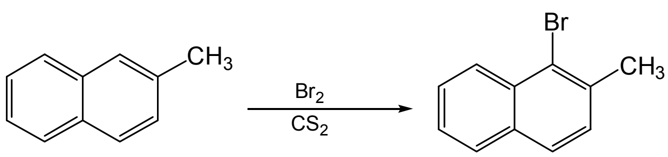
1,8- isomer — peri-Dinitro naphthalene

1,5- isomer — ana-Dinitro naphthalene

عند وجود مجموعة منشطة مثل $-CH_3$, $-OCH_3$ فأن ناتج الاستبدال الرئيسي يكون على نفس الحلقة وفي موقعي أورثو وبارا .

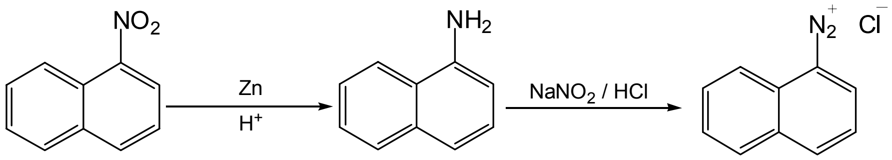


85% 14%



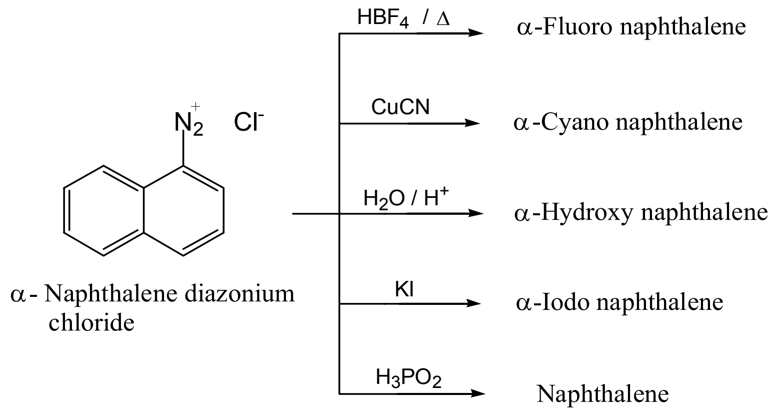
91%

تكوين ملح الديازونيوم



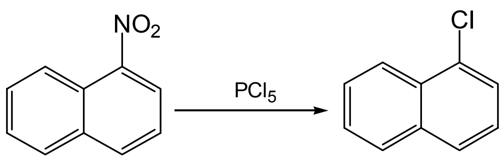
α -Naphthalene diazonium chloride

يستخدم ملح الديازونيوم في تحضير العديد من المشتقات كما يلي :-



<u>87-2</u> **كيف تميز بين المركبين التاليين Nitro benzene & 1-Nitro naphthalene ؟**

وذلك بالتفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور حيث يتفاعل نيترونفثالين ولا يتفاعل نيتروبنزين .



أسئلة

2-88 أي من المركبات التالية أروماتي أو غير أروماتي وذلك بتطبيق قاعدة هوكل ؟

a) 1,3,5-Hexatriene , b) Naphthalene

2-89 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

a) p-Hydroxy benzoic acid , b) 2-Phenyl heptane
c) m-Iodo phenol , d) 4-Chloro-2,3-dinitro toluene
e) p-Iodo nitro benzene , f) (3-Methyl butyl) benzene
g) 2-Phenyl propene [α-Methyl styrene]
h) p-Isopropyl toluene [p-Cymene]

2-90 مبتدئا بالبنزين كيف تحصل على المركبات التالية ؟

a) m-Chloro nitro benzene , b) p-Chloro propyl benzene
c) 2-Phenyl-2-methyl butane , d) m-Chloro ethyl benzene
e) tert-Butyl benzene , f) Triphenyl methane
g) p-Bromo benzoic acid , h) 1,2,4-Trichloro benzene

2-91 مبتدئا بالتولوين كيف تحصل على كل من ؟

a) o and p –Nitro benzoic acid , b) m-Nitro benzoic acid
c) Benzyl chloride , d) p-Bromo benzoic acid
e) 3,5-Dibromo toluene

2-92 عند كلورة المركب m-chloro toluene أي من النواتج التالية لا يتكون ؟ ولماذا ؟

2,5-Dichloro toluene , 2,3-Dichloro toluene , 3,4-Dichloro toluene

2-93 اشرح لماذا

i. لا يعطي البنزين خليط من نواتج الهلجنة الأحادية .
ii. لا تستخدم هاليدات فانيل مثل Vinyl chloride في ألكلة فريدل - كرافت للبنزين .
iii. الأسيتانيليد $C_6H_5NHCOCH_3$ أقل فاعلية من الأنيلين تجاه الإحلال الإلكتروفيلي .
iv. لا يعتبر المركب 1,3,5-Cycloheptatriene أروماتيا .

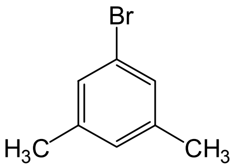
94-2 ما هو الناتج المتوقع لكل من التفاعلات التالية ؟

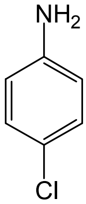
i- Nitration of Bromo benzene , ii- Bromination of Nitrobenzene
iii- Chlorination of Phenol , iv- Bromination of aniline

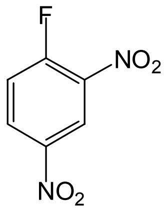
95-2 اكتب الاسم والتركيب البنائي للناتج الرئيسي المتوقع من الكلورة الإلكتروفيلية لكل مما يلي ؟

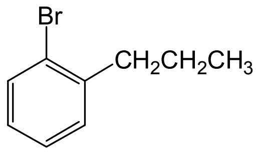
a) m-Nitro phenol , b) o-Xylene ,
c) p-Dinitro benzene , d) p-Bromo benzene sulfonic acid

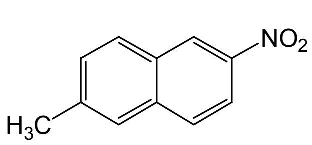
96-2 ما هو الاسم المناسب للمركبات التالية ؟

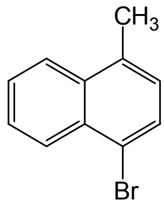










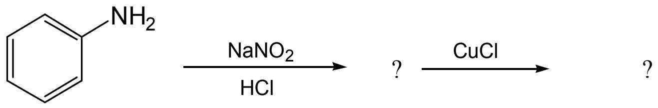


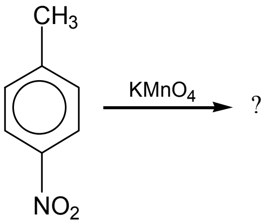
97-2 ما هي التراكيب البنائية للمركبات الأروماتية المحتملة للصيغة الجزيئية C_7H_7Cl ؟

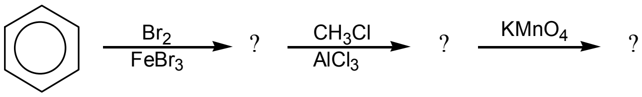
98-2 وضح كيفية تحضير الأنيلين مبتدئا بالمركبات التالية ؟

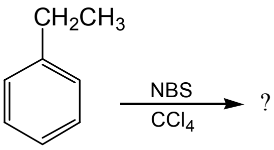
a) Benzene , b) Toluene

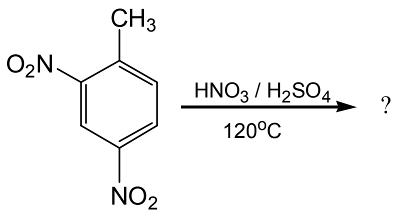
99-2 أكمل المعادلات التالية ؟

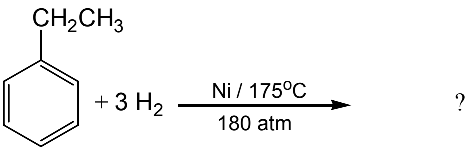
a) 

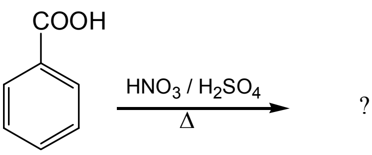
b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

الكحولات والفينولات والإيثرات

Alcohols , Phenols and Ethers

تتميز هذه المركبات باحتوائها على ذرة أكسجين بالإضافة لذرات الكربون والهيدروجين في جزيئاتها وهي من أكثر المركبات العضوية انتشارا .

الكحولات هي مركبات عضوية تتميز بوجود مجموعة الهيدروكسيل في جزيئاتها وتعتبر مشتقة من الهيدروكربونات باستبدال ذرة هيدروجين بمجموعة هيدروكسيل .

الفينولات مركبات عضوية تتميز جزيئاتها بوجود مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة ارتباطا مباشر بحلقة بنزين وتعتبر مشتقات هيدروكسيلية للهيدروكربونات الأروماتية .

الإيثرات هي مركبات تتميز جزيئاتها بارتباط ذرة الأكسجين بذرتي كربون مكونة ما يسمى بالرابطة الإيثيرية C-O-C

أولا / الكحولات

التسمية

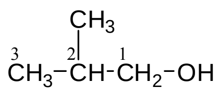
1 - التسمية النظامية IUPAC : يشتق الاسم باستبدال الحرف e من المقطع ane من اسم الألكان المقابل بالمقطع ol فمثلا Methan**e** يصبح Methan**ol** ، مع مراعاة تحديد موقع مجموعة الهيدروكسيل برقم ذرة الكربون المرتبطة بها بحيث يجب أن تأخذ أقل رقم ممكن .
تسمى مجموعة الهيدروكسيل وذرة الكربون المرتبطة بها بمجموعة الكربينول Carbinol

2 - التسمية الشائعة Common name : يتم تسمية مجموعة الألكيل أولاً ثم تتبع بكلمة alcohol

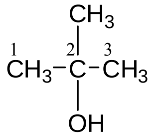
أمثلة على تسمية الكحولات [الاسم بين الأقواس هو الاسم الشائع]



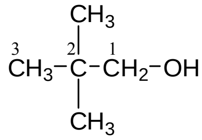
Ethan**ol**
[Ethyl alcohol]



2-methyl-1-propanol
[Isobutyl alcohol]



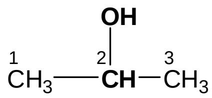
2-Methyl-2-propanol
[t-Butyl alcohol]



2,2-Dimethyl-1-propanol
[Neopentyl alcohol]

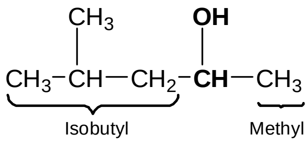
ملاحظة

- *تسمى الكحولات أحياناً كمشتقات لـ Methyl alcohol بحيث تكون مجموعات الألكيل مستبدلة على Methanol أو على مجموعة Carbinol كما يتضح من المثال التالي :-*

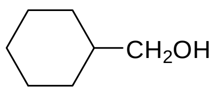


2-Propanol = Dimethyl **carbinol**

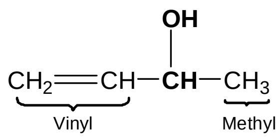
1-3 أعطي التركيب البنائي للكحولات التالية ؟ ثم اعد تسمية كل منها كمشتقات لـ Methyl alcohol ؟
i) 4-Methyl-2-pentanol , ii) Cyclohexyl methanol , iii) 3-Buten-2-ol



i) Isobutyl methyl carbinol



ii) Cyclohexyl methanol



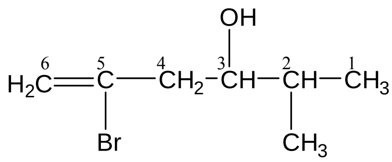
iii) Methyl vinyl carbinol

تصنيف الكحولات : تصنف الكحولات وفقاً لما يلي :-

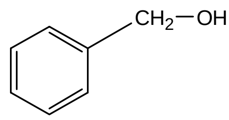
1 . عدد مجموعات الهيدروكسيل : تنقسم إلى أحادية و ثنائية و ثلاثية .

الكحولات أحادية الهيدروكسيل Mono hydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط .

CH_3-OH
Methanol
[Methyl alcohol]

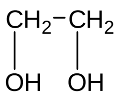


5-Bromo-2-methyl-5-hexen-3-ol

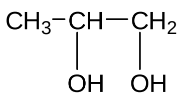


Phenyl methanol
[Benzyl alcohol]

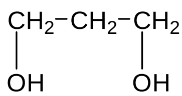
الكحولات ثنائية الهيدروكسيل Dihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل وتعرف بالاسم الشائع glycol ونظامياً دايول .



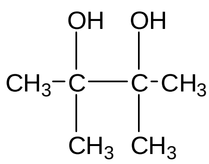
1,2-Ethane**di**ol
[Ethylene glycol]



1,2-Propane**di**ol
[Propylene glycol]

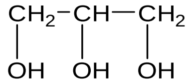


1,3-Propane**di**ol
[Trimethylene glycol]



2,3-Dimethyl-2,3-butane**di**ol
[tetra-Methyl ethylene glycol]
(Pinacol)

الكحولات الثلاثية Trihydroxy alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على ثلاث مجموعات هيدروكسيل وتسمى نظامياً ترايول .



1,2,3-Propane**tri**ol
[Glycerol]

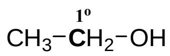
2 . ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الهيدروكسيل : تنقسم إلى أولية وثانوية وثالثية .

الكحولات الأولية Primary alcohols هي التي تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون أولية .
الكحولات الثانوية Secondary alcohols تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثانوية ، أما **الكحولات الثالثية** Tertiary alcohols فتتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بذرة كربون ثالثية .

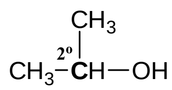
3 ـ تصنف إلى كحولات أليفاتية وكحولات أروماتية .

الكحولات الأليفاتية Aliphatic alcohols : هي الكحولات التي لا تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .
الكحولات الأروماتية Aromatic alcohols : هي الكحولات التي تحتوي جزيئاتها على حلقة بنزين .

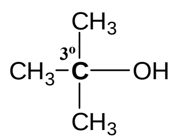
أمثلة



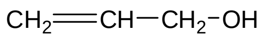
Ethanol



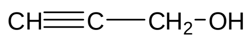
2-Propanol



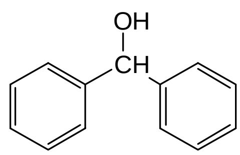
2-Methyl-2-propanol



2-Propen-1-ol
[Allyl alcohol]



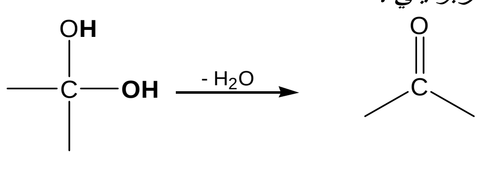
2-Propyn-1-ol
[Propargyl alcohol]



Diphenyl methanol
[Benzhydrol]

ملاحظة

- *لا تتواجد مجموعتي الهيدروكسيل في الدايول على نفس ذرة الكربون لأنها تصبح غير ثابتة ويفقد جزئ ماء وينتج مركب كربونيلي .*



تحضير الكحولات Preparation of alcohols

1 - إماهة الألكينات Hydration of alkenes يتم إضافة الماء للألكين في وسط حمضي حيث تتبع الإضافة قاعدة ماركونيكوف **(صـ103-)**

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

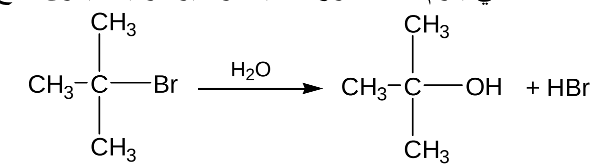
ويحضر الإيثانول صناعياً بإماهة الإيثيلين المستمد من النفط الخام كما يلي :-

$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[200\ atm\ ,\ 300^oC]{H_3PO_4} CH_3-CH_2-OH$$

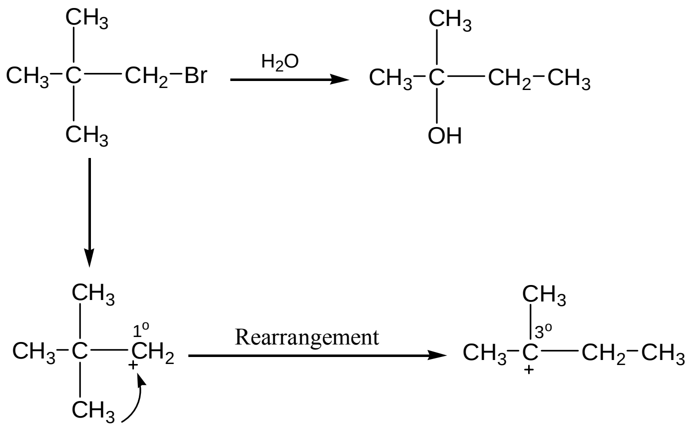
2 - من هاليد الألكيل : هو عبارة عن تفاعل إحلال نيوكلوفيلي Nucleophilic substitution ويعتمد على عدة عوامل أهمها بناء هاليد الألكيل ودرجة الحرارة والنيوكلوفيل والمذيب وطبيعة المجموعة المغادرة

المذيب والنيوكلوفيل : تفضل المذيبات القطبية البروتونية مثل الماء لأنها تعمل على تثبيت الكاتيون الكربوني في وسط التفاعل عن طريق إحاطة الأيونات فيزيد معدل تأين هاليد الألكيل وبالتالي يزداد معدل التفاعل وكلما كان حجم النيوكلوفيل صغير كلما زادت نسبة ناتج الإحلال ويفضل استخدام نيوكلوفيل غير قاعدي حتى يمنع تفاعل الحذف المنافس **(صـ97-)**

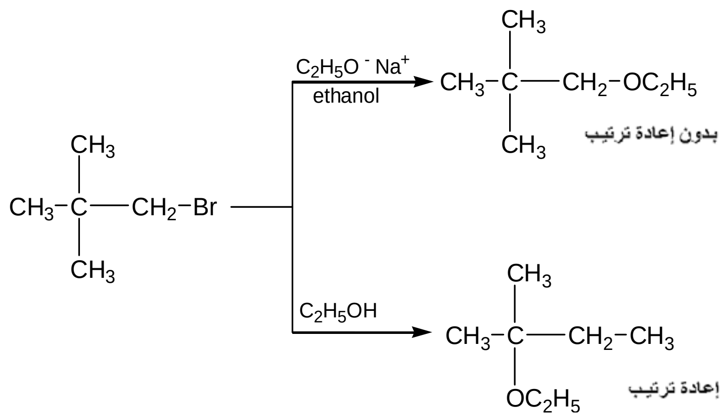
عند إجراء التفاعل بالمذيب فقط فأن الكاتيون الكربوني الأولي أو الثانوي قد يحدث له إعادة ترتيب إن أمكن ليصبح أكثر ثباتا وفي التفاعل التالي يقوم الماء بدور المذيب والنيوكلوفيل فيكون ناتج الإحلال كحول فقط .



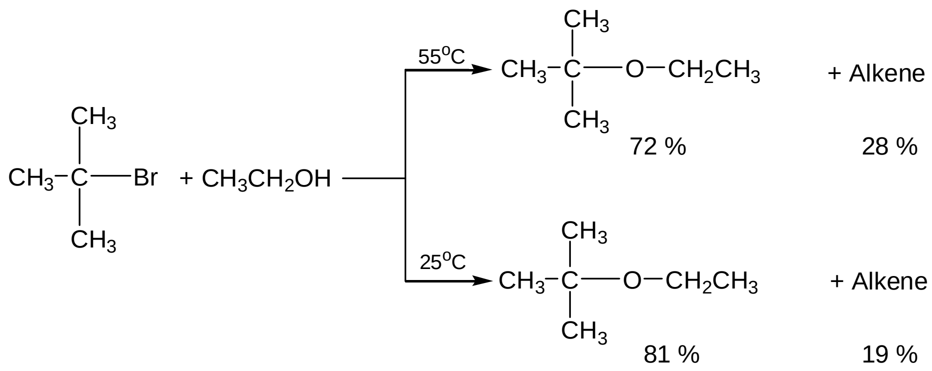
tert-Butyl bromide   tert-Butyl alcohol



وعند استخدام الماء كمذيب وأيون الإيثوكسيد كنيوكلوفيل فأن الإيثرات تنافس الكحولات في النواتج ولا تحدث إعادة ترتيب لأن النيوكلوفيل يقوم بمهاجمة الكاتيون الكربون عند تكونه .

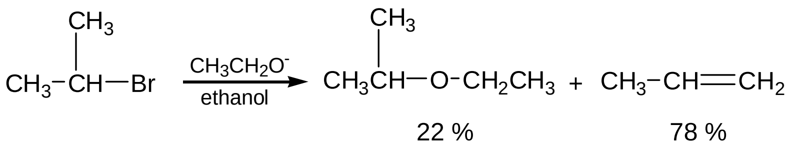


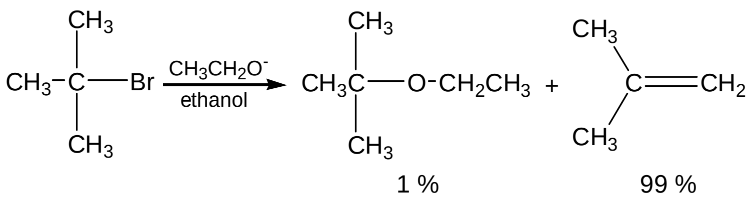
المذيب ودرجة الحرارة : عند استخدام الإيثانول كمذيب فأنه يعمل على تحلل هاليد الألكيل (تحلل بالمذيب Solvolysis) ويكون ناتج التفاعل إيثر فقط ويتأثر مردود التفاعل بدرجة الحرارة حيث يحتاج لدرجة حرارة منخفضة .



هاليد الألكيل : تتأثر نسبة ناتج الإحلال بحجم هاليد الألكيل حيث كلما صغر حجم هاليد الألكيل كلما زادت سرعة ارتباطه بالنيوكلوفيل فتزيد نسبة ناتج الإحلال وتقل نسبة ناتج الحذف .

$$CH_3CH_2\text{-}Br \xrightarrow[\text{ethanol}]{CH_3CH_2O^-} \underset{99\ \%}{CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3} + \underset{1\ \%}{CH_2{=}CH_2}$$



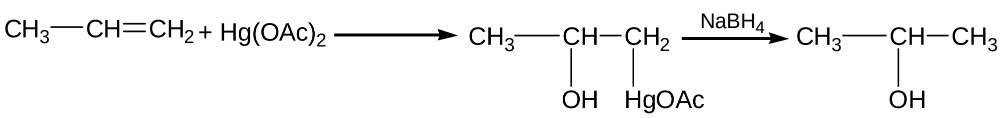


<u>**ملاحظة**</u>

- *إن Aryl halide و Vinyl halide أقل فاعلية من هاليدات الألكيل الأخرى ولكن يزداد نشاطها عند وجود رابطة زوجية أو حلقة phenyl على كربون بيتا مثل allyl halide و benzyl halide*

- *إن أفضل المجموعات المغادرة هي القواعد الضعيفة والتي تصبح أيونات ثابتة بعد مغادرتها وتكون فاعلية الهاليدات كمجموعات مغادرة :* $I^- > Br^- > Cl^- >> F^-$

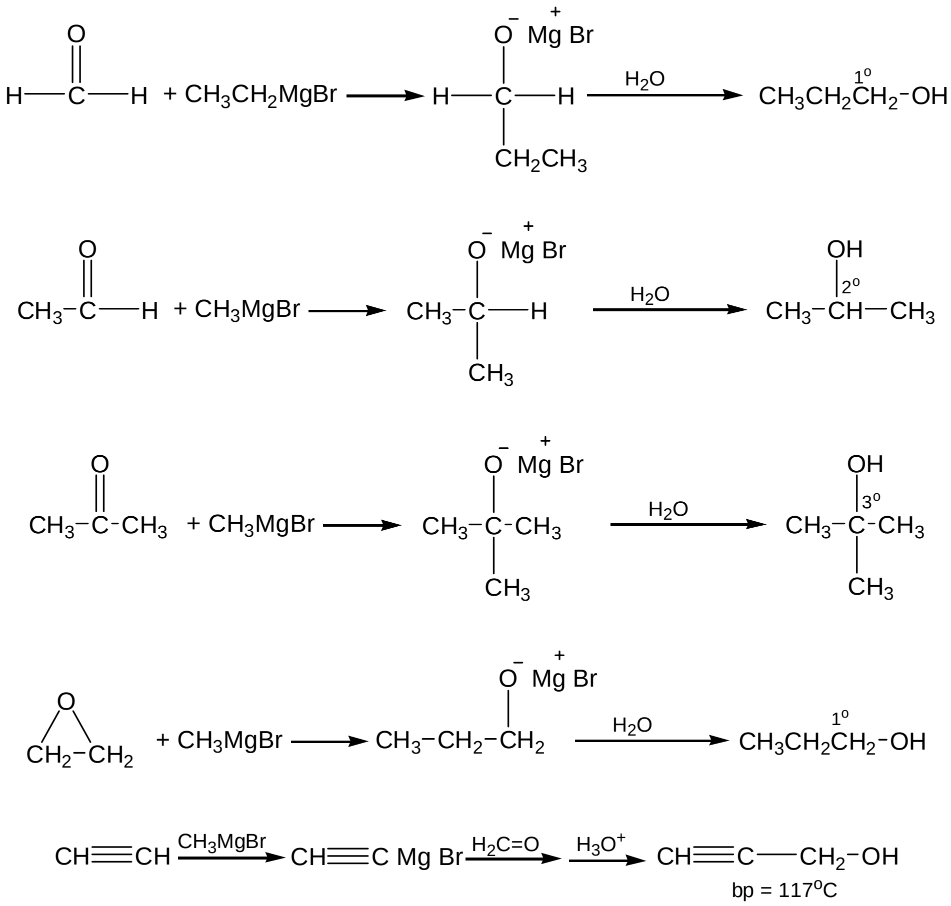
3 - **التفاعل مع أسيتات الزئبقيك** Oxymercuration-demercuration : يضاف الماء بطريقة غير مباشرة باستخدام أسيتات الزئبقيك التي تضاف إلى الألكين في مخلوط الماء و THF ثم الاختزال بواسطة $NaBH_4$ فينتج الكحول حسب قاعدة ماركونيكوف .



4 - تفاعل جرينار Grignard reaction : يتفاعل كاشف جرينارد RMgX مع مركبات الكربونيل والإيبوكسيدات والألكاينات الطرفية .

$$R—X + Mg \xrightarrow[\text{or THF}]{\text{ether}} R—Mg—X$$

R = 1^o , 2^o , 3^o , alkyl , aryl , alkenyl
X = Cl , Br , I



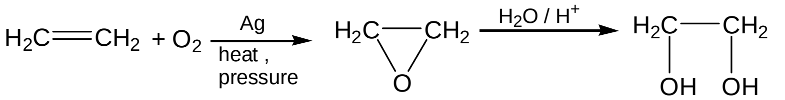
5 - اختزال مركبات الكربونيل (صـ214ـ)

6 - اختزال الأحماض الكربوكسيلية (صـ239ـ)

7 - من الإسترات (صـ261ـ) و (صـ263ـ)

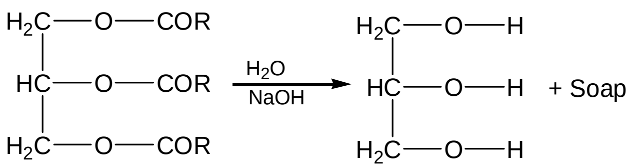
تحضير الجلايكولات

1 - من أكسدة الألكينات (صـ102-)

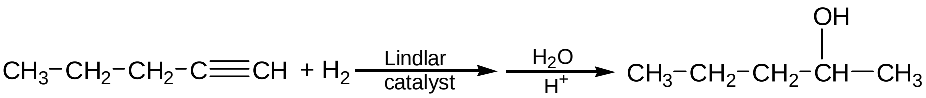


Ethylene oxide   Ethylene glycol

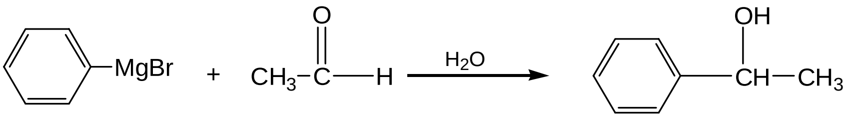
تحضير الجليسرول : يحضر بالتحلل المائي لإسترات الحوامض الدهنية .



2-3 كيف يمكن الحصول على 2-Pentanol من 1-Pentyne ؟

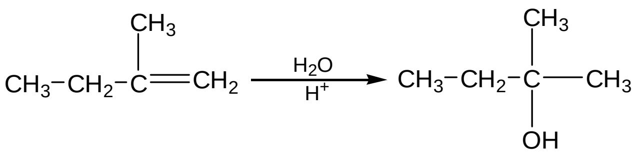


3-3 بين كيفية تحضير 1-Phenyl ethanol بطريقة جرينار ؟

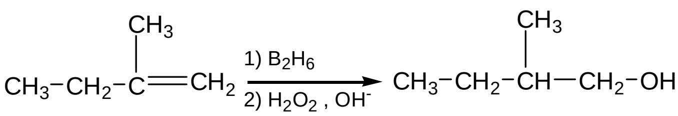


4-3 كيف تحول 2-Methyl-1-butene إلى الكحولات التالية ؟

2-Methyl-2-butanol , 2-Methyl-1-butanol



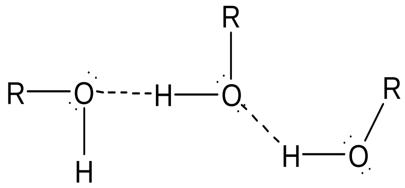
2-Methyl-2-butanol



2-Methyl-1-butanol

الخواص الفيزيائية Physical properties

1 - درجة الغليان : للكحولات درجة غليان مرتفعة مقارنة بدرجة غليان الهيدروكربونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها .



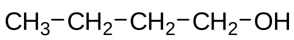
الروابط الهيدروجينية في الكحولات

تزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الجزيئي وفي المتشكلات الكحولية تقل درجة الغليان بزيادة التفرع في السلسلة الهيدروكربونية حيث تعمل على إبعاد الجزيئات عن بعضها البعض فتقل قوى فاندرفال وتضعف الروابط الهيدروجينية .

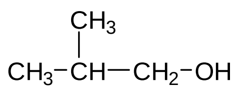
Isopropanol	n-Propanol
82.5°C	97°C

n-Pentanol	n-Hexanol	n-Heptanol
138°C	156.5°C	176°C

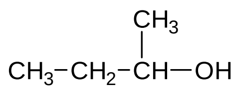
كلما صغر حجم جزئ الكحول أو كان يميل للشكل الكروي أكثر كلما قلت درجة الغليان .



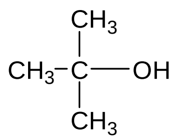
n-Butanol
118°C



Isobutanol
108°C

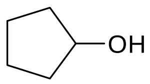


sec-Butyl alcohol
99.5°C

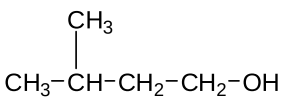


tert-Butyl alcohol
83°C

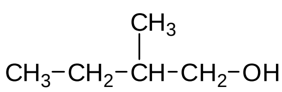
درجة غليان الكحولات الحلقية أعلى من درجة غليان الكحولات غير الحلقية .



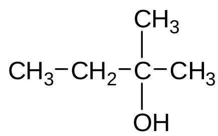
Cyclopentanol
140°C



Isopentanol
132°C

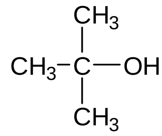


2-Methyl-1-butanol
128°C



tert-pentyl alcohol
102°C

2 - الذوبانية : بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء فأن الكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تذوب بأي كمية في الماء (∞) مثل : الميثانول والإيثانول والبروبانول وكحول الألليل , وتقل الذوبانية بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية لأنها تصبح أكثر شبهاً بالهيدروكربونات ، وكلما صغر حجم مجموعة الألكيل كلما زادت الذوبانية .



n-Butyl alcohol	tert-Butyl alcohol
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	
7.9 g / 100 g H_2O	∞

كلما صغر حجم المجموعة الهيدروكربونية (الكارهة للماء hydrophobic) في جزئ الكحول كلما زاد ذوبانه في الماء وذوبانية الكحولات الحلقية أعلى من ذوبانية الكحولات غير الحلقية في الماء وذلك لأن حجم الحلقة يكون أصغر .

n-Hexanol	n-Pentanol	Cyclohexanol	tert-Pentyl alcohol
0.6	2.4	3.6	12.5 g / 100 g H_2O

<u>**ملاحظة**</u>

- *تزداد كل من درجة الغليان والذوبانية بزيادة عدد مجموعات الهيدروكسيل وذلك بسبب زيادة عدد الروابط الهيدروجينية التي يمكن للجزئ أن يكونها .*

<u>5-3</u> **كيف تفسر أن درجة غليان ethylene glycol أعلى من درجتي غليان متشكلات البروبانول رغم التقارب في الوزن الجزيئي ؟**

بسبب احتواء الجزئ على مجموعتي هيدروكسيل فتزداد مقدرته على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته أكثر .

<u>6-3</u> **كيف تفسر أن ذوبانية tert-Pentyl alcohol في الماء أعلى من ذوبانية n-Pentyl alcohol ؟**

بسبب صغر المجموعة الكارهة للماء .

تفاعلات الكحولات Reaction of alcohols

تنقسم تفاعلات الكحولات إلى :-

1. تفاعلات تتكسر فيها الرابطة أكسجين ــ هيدروجين .
2. تفاعلات تتكسر فيها الرابطة كربون ــ أكسجين .

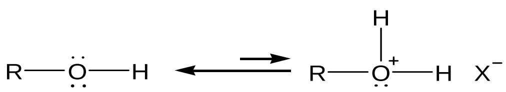
أولا / التفاعلات التي تتكسر فيها الرابطة RO-H

تعتمد هذه التفاعلات على حامضية الكحولات حيث تتكسر الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل عند تفاعلها مع الفلزات النشطة والأحماض العضوية بسبب استقطاب هذه الرابطة .

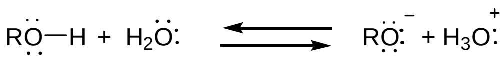
حمضية وقاعدية الكحولات

تسلك الكحولات سلوكاً مشابهاً لسلوك الماء من حيث الحمضية والقاعدية فهي تسلك سلوك كل من الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة .

الكحولات كقواعد : تكتسب الكحولات البروتون بواسطة الأحماض القوية وتتكون أيونات Oxonium ROH_2^+

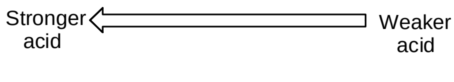


الكحولات كحوامض تتفكك في المحاليل المائية وتعطي أيون الهيدرونيوم وأيون Alkoxide RO^-



المركبات التي تملك قيم Ka صغيرة (أو قيم pKa كبيرة) تكون حوامض ضعيفة والعكس صحيح .
عند مقارنة قيم ثابت التفكك لكل من الماء وأبسط الكحولات مثل الإيثانول والميثانول يتضح التشابه الكبير بين الماء والكحولات .

Methanol	Water	Ethanol
15.20	15.70	16.00



إن تأثير مجموعات الألكيل على حامضية الكحولات يعتمد على مقدرة المذيب في تثبيت أيون alkoxide فمثلاً الأيون الأكثر ذوبانية في الماء هو الأكثر ثباتا فيه وبالتالي يكون الأعلى حمضية .

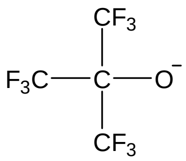
مثال : المركبات tert-Butyl alcohol , Ethanol , Methanol نجد أن حمضية الميثانول هي الأعلى كونه الأعلى ذوبانية في الماء .

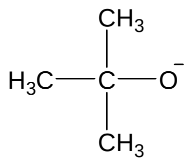
	Methanol	Ethanol	Tert-Butyl alcohol
pKa =	15.20	16.00	18.00

كذلك للمجموعات الساحبة للإلكترونات تأثير مهم على حمضية الكحولات حيث تعمل على تثبيت أيون alkoxide وتكون قيمة pKa منخفضة .

أمثلة

	Ethanol	2,2,2-Trifluoro ethanol
pKa =	16	12.43





pKa = 5.4   18

nonafluoro t-butyl alcohol   tert-Butyl alcohol

<u>7-3</u> رتب المركبات التالية على أساس الزيادة في الحمضية ؟

$HC\equiv CH$, CH_3-OH , $(CF_3)_2CH-OH$, $(CH_3)_2CH-OH$

$$HC\equiv CH < (CH_3)_2CH-OH < CH_3-OH < (CF_3)_2CH-OH$$

أ - التفاعل مع الفلزات القلوية Reaction with alkali metals : تتفاعل الكحولات كحوامض مع الفلزات القلوية Li , Na , K حيث تحل ذرة الفلز محل ذرة الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل .

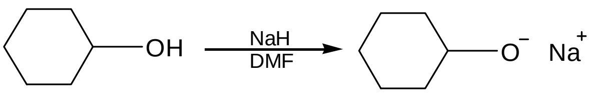
$$CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow CH_3-CH_2-O^- \; Na^+ + \frac{1}{2} H_2 \uparrow$$

Sodium ethoxide

ويتحلل الألكوكسيد مائياً ويعطي الكحول وهيدروكسيد الصوديوم .

$$CH_3-CH_2-O^- \; Na^+ + H_2O \longrightarrow CH_3-CH_2-OH + NaOH$$

وكذلك يتفاعل الكحول مع Sodium hydride ويعطي نفس الناتج حيث أن Hydride ion H^- قاعدة قوية جداً .



Cyclohexanol   Sodium cyclopentoxide

ب - تفاعل تكوين الإسترات Ester formation تتفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها وتكون الإسترات والماء ويتم هذا التفاعل في وجود حمض الكبريتيك المركز ليعمل على نزع الماء ومنع حدوث التفاعل العكسي .

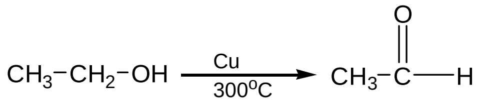
$$CH_3-CH_2-O-\boxed{H + HO}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

ج - تفاعل الأكسدة Oxidation هي تفاعلات تتم على مجموعة الكربينول ويتوقف الناتج على نوع الكحول كما يلي :-

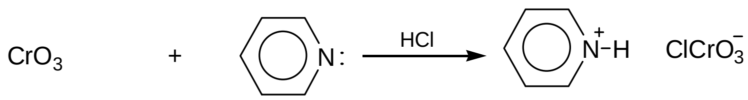
أكسدة الكحولات الأولية : تتأكسد الكحولات الأولية على خطوتين حيث تعطي ألدهيدات أولاً ثم تتأكسد إلى أحماض كربوكسيلية .

$$R-\overset{1^\circ}{CH_2}-OH \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{[O]} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

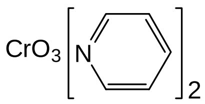
وللحصول على الألدهيد يتم إزالته من التفاعل حتى لا يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي وذلك اعتمادا على الفارق في درجة الغليان ولكن هذه الطريقة لا تعطي مردوداً عال من الألدهيد لذلك تحضر صناعيا باستخدام فلز النحاس مع التسخين لإزالة الهيدروجين .



ومعملياً يستخدم معقد Pyridine-Chromic مثل كاشف كوللنز Collins's reagent وكذلك PCC الذي يعرف بكاشف كوري Corey's reagent

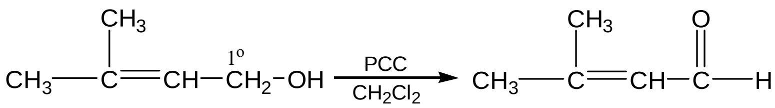


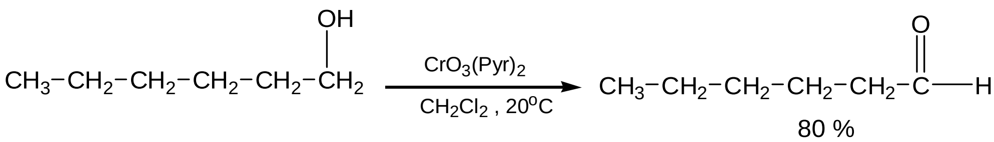
Chromium trioxide　　Pyridine　　Pyridinium chloro chromate [PCC]



Chromium oxide pyridine

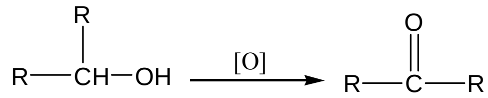
حيث تؤكسد هذه المعقدات الكحولات الأولية إلى ألدهيدات ويتوقف التفاعل عند هذا الحد . ولا تؤثر هذه المعقدات على الروابط الزوجية إن وجدت في جزئ الكحول .

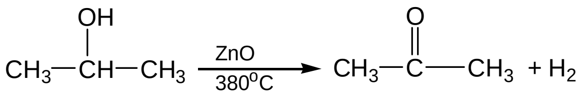


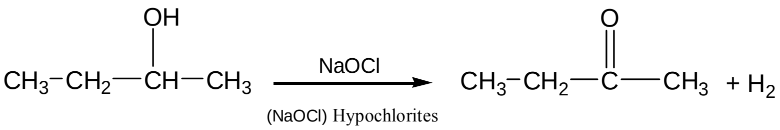


وعند استخدام العوامل المؤكسدة مثل : $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ أو كاشف Jones's reagent وهو عبارة عن CrO_3 في محلول مائي لحمض الكبريتيك تنتج أحماض كربوكسيلية .

أكسدة الكحولات الثانوية : تتأكسد على خطوة واحدة وتعطي كيتون





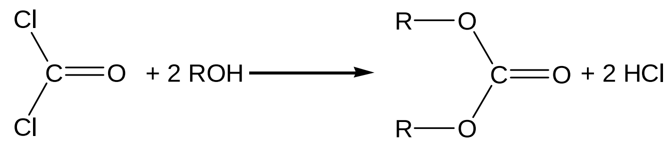


أكسدة الكحولات الثالثية :لا تتأكسد تحت الظروف العادية لأن أكسدتها تتطلب كسر رابطة C-C

د ـ إضافة الكحول للألكين (صـ190).

هـ ـ التفاعل مع الفوسجين Phosgene with reaction : يستخدم هذا التفاعل تجاريا في تحضير كربونات الألكيل التي تستخدم كمذيبات عضوية .

$$CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{light} COCl_2 + HCl$$

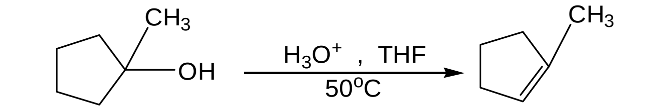


Phosgene Alcohol Alkyl carbonate

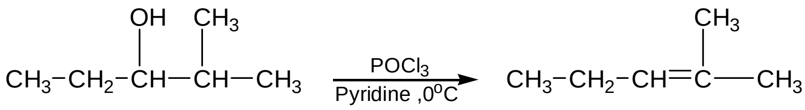
ثانيا / تفاعلات تتكسر فيها الرابطة C-O

أ ـ تفاعل نزع الماء Dehydration

تكوين الألكين : عند نزع الماء من الكحول يكون الألكين الأكثر استبدالاً هو النـاتج الرئيسي وتكون فعاليـة الكحولات تجاه نزع الماء : $R_3COH > R_2CHOH > RCH_2OH$

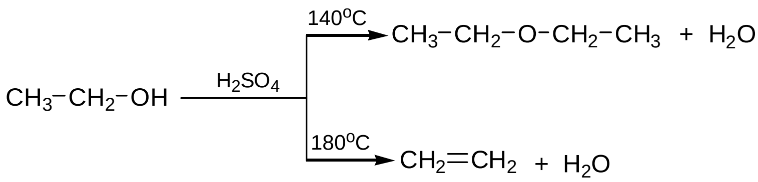


1-Methyl cyclopentanol   1-Methyl cyclopentene



$POCl_3$: Phosphorus oxychloride

تكوين الإيثر : عند تسخين الكحول مع حمض الكبريتيك المركز يفقد الكحول جزئ ماء ويعتمد نـاتج التفاعل على درجة الحرارة .



حيث ينزع حمض الكبريتيك جزئ ماء من جزيئين من الكحول عند درجة حرارة 140م° **(صـ189ـ)** وينزع جزئ ماء من جزئ واحد من الكحول عند درجة حرارة 180م°

ب ـ التفاعل مع $SOCl_2$, PBr_3 , HX

$$R{-}\mathbf{OH} + HX \longrightarrow R{-}\mathbf{X} + H_2O$$

Hydrogen halides
HX : HI > HBr > HCl

$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{HI} CH_3{-}CH_2{-}I + H_2O$$

$$CH_3(CH_2)_4CH_2{-}OH \xrightarrow[\Delta]{HBr_{aq} / H_2SO_4} CH_3(CH_2)_4CH_2{-}Br + H_2O$$

1-Hexanol → 1-Bromo hexane

$$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}\overset{1^o}{CH_2}{-}OH \xrightarrow[5\ Min]{HCl_{aq} / 25^oC} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}Cl \quad (80\%)$$

$$3\ R{-}\mathbf{OH} + PX_3 \longrightarrow R{-}\mathbf{X} + H_3PO_3$$

PX_3: Phosphorus trihalide, X = Br , I

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + H_3PO_3$$

$$3\ CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}OH \xrightarrow[\Delta]{PBr_3} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}Br + H_3PO_3 \quad (60\ \%)$$

$$R{-}\mathbf{OH} + SOCl_2 \longrightarrow R{-}\mathbf{Cl} + SO_2 + HCl$$

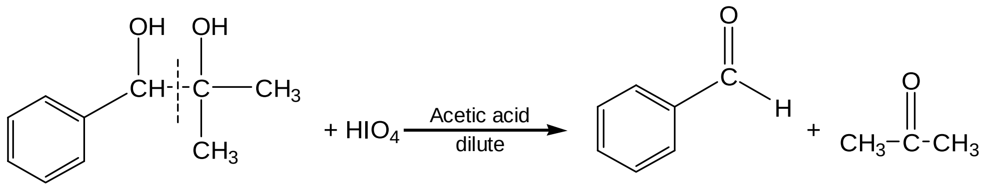
$SOCl_2$: Thionyl chloride

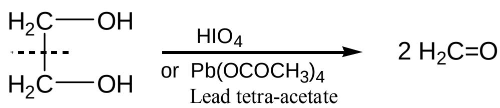
$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3{-}CH_2{-}Cl + SO_2 + HCl$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[\Delta]{SOCl_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + HCl + SO_2$$

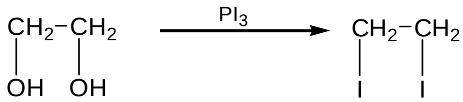
Reaction of glycols **تفاعل الجلايكولات**

شطر الجلايكولات بالأكسدة Oxidative cleavage of Glycols : يمكن للرابطة C-C بين مجموعتي الكربينول في الجلايكولات أن تنشطر عن طريق التفاعل مع Periodic acid أو مع رباعي أسيتات الرصاص لتعطي مركبات كربونيل .

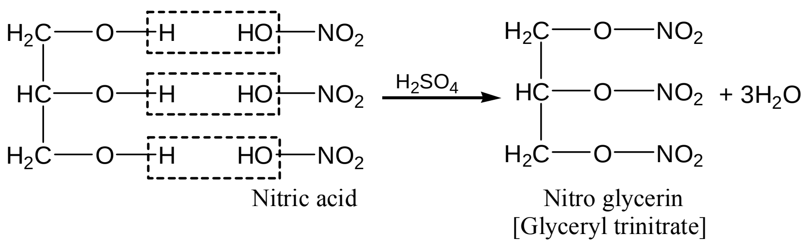




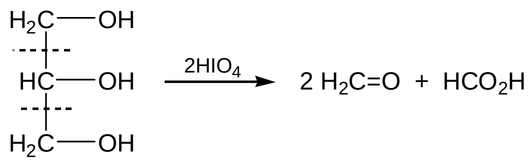
اختزال الجلايكولات :



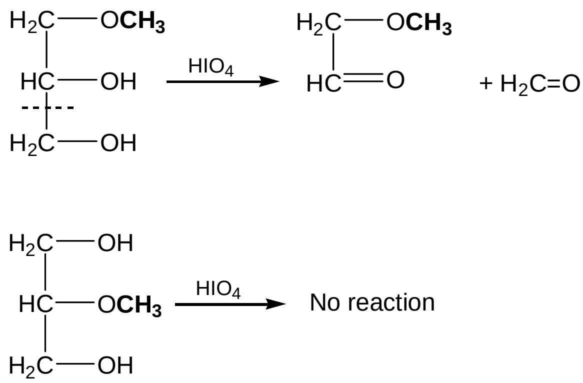
تفاعلات الجليسرول : يتحول الجليسرول عند معالجته بحمض النيتريك والكبريتيك المركزين إلى نيترو جليسرين وهي مادة متفجرة تستخدم في صناعة الديناميت .



شطر الجليسرول : يتفاعل الجليسرول بنفس الطريقة التي تتفاعل بها الجلايكولات حيث ينشطر إلى ألدهيد وحمض كربوكسيلي كما يلي :-



يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين متشكلات الجليسرول أحادية الاستبدال كما يلي :-

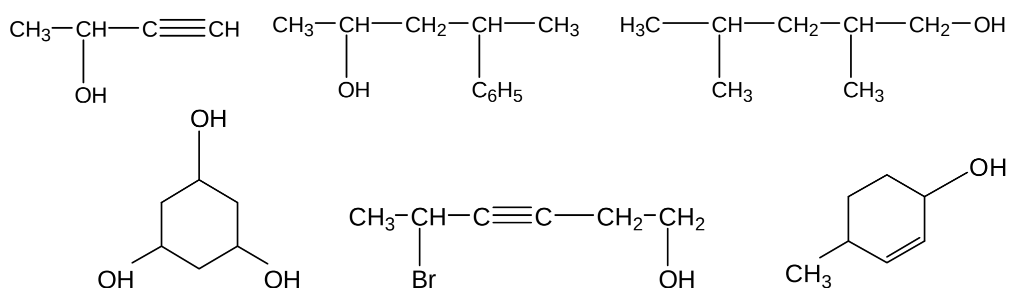


أسئلة

3-8 سم الكحولات التالية كمشتقات لـ **Methyl alcohol** ؟

i) 2-butanol
ii) 3-pentanol
iii) 2-Octanol
iv) 2,6-dimethyl-4-heptanol

3-9 سم المركبات التالية حسب نظام **IUPAC** ؟



3-10 ما هي أسماء وتراكيب النواتج المتوقعة من الاماهة المحفزة بالحمض لكل من الألكينات التالية ؟

i) Ethene
ii) propene
iii) 2-methylpropene
iv) 2-methyl-1-butene

3-11 ما هي التراكيب البنائية للمركبات التالية ؟

i) 2,4-Hexadiene-1,6-diol
ii) 1,2,4-Cyclopentanetriol
iii) 2-Ethyl-4-isopropyl cyclohexanol
iv) sec-Butyl alcohol
v) Neopentyl alcohol
vi) cis-1,3-Cyclopentanediol
vii) 3-Butyn-1-ol
viii) 1-Phenyl-1-pentanol
ix) o-Chloro benzyl alcohol
x) 1,4-Butanediol [tetra-Methylene glycol]

xi) 2-Butyne-1,4-diol
xii) 2-Buten-1-ol [Crotyl alcohol]
xiii) 3-Chloro-1,2-propandiol [α-Chloro hydrin]

12-3 **ما هي النواتج المتوقعة من التفاعلات التالية ؟**

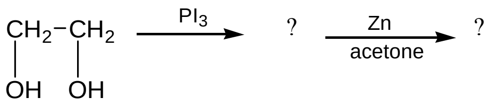
i) Ethanol +(Ph-Mg-Br in ether)
ii) Sodium ethoxide in ethanol + H_2O
iii) 1-propanol + Na

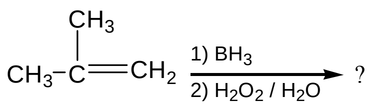
13-3 **ما هو النـاتج الرئيسي المتوقع من تفاعل الكحولات التاليـة مـع POCl$_3$ in Pyridine ؟**
i) cis-2-Methyl cyclohexanol , ii) trans-2-Methyl cyclohexanol

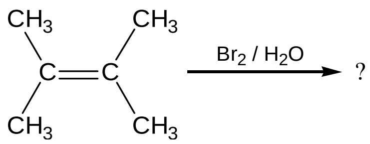
14-3 **ما هو ناتج تفاعل 2-Hexanol مع كل من كاشف PCC وكاشف جونز وكاشف كوللنز ؟**

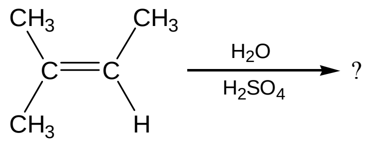
15-3 **أكمل المعادلات الآتية ؟**

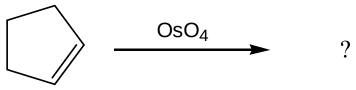
a) $\text{1-Hexanol} \xrightarrow{CrO_3 / H^+} ?$

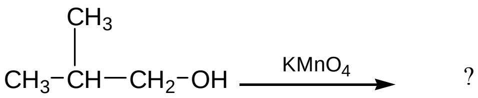
b) 

c) 

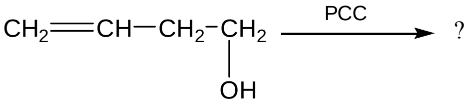
d) 

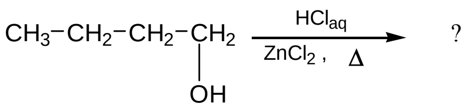
e) 

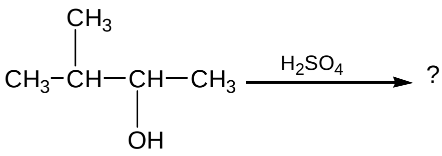
f) 

g) 

h) $CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{SOCl_2}$?

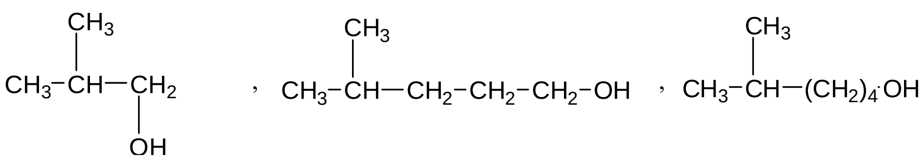
i) 

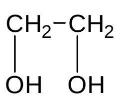
j) 

K) 

l) $CH_3-CH_2-OH + CH_3-COOH \rightleftharpoons$?

16-3 أي مركب في كل مجموعة مما يلي له درجة غليان أعلى ؟ ولماذا ؟

a) 

b)  , $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, $CH_3-CH_2-CH_2-OH$

17-3 ارسم التراكيب البنائية لجميع المتشكلات الكحولية للصيغة الجزيئية $C_5H_{12}O$ ؟ ثم صنفها إلى كحولات 1^o , 2^o أو 3^o ؟ ثم أعطي كل واحد منها اسم نظامي وآخر شائع ؟

18-3 ما هو ناتج تفاعل 1-Propanol مع الكواشف التالية ؟

1) Na , 2) Na then Bromo butane , 3) $KMnO_4$, OH^- , heat

4) H_2SO_4 , 140^oC , 5) Benzene and BF_3

19-3 تعرف على الكواشف في المعادلات التالية ؟

i) R-OH + **A** ⟶ R-Cl + H_3PO_3

ii) R-OH + **B** ⟶ R-Cl + HCl + $POCl_3$

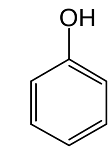
iii) R-OH + **C** ⟶ R-Cl + H_3PO_4

iv) R-OH + **D** ⟶ R-Cl + SO_2 + HCl

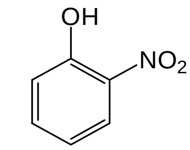
ثانياً / الفينولات Phenols

تسمية الفينولات : تسمى الفينولات كمشتقات لمركب الفينول مع إتباع قواعد تسمية البنزين (**صـ131-**)

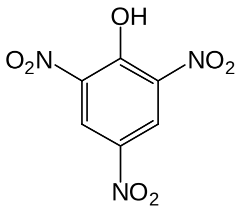
أمثلة



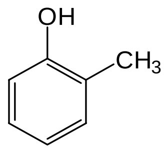
Benzenol
Phenol
[Carbolic acid]



2-Nitro phenol
[o-Nitro phenol]



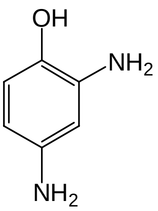
2,4,6-Trinitro phenol
[Picric acid]



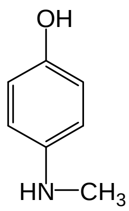
2-Methyl phenol
[o-Cresol]

تصنيف الفينولات : تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل إلى :-

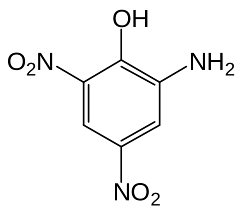
1 - فينولات أحادية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط مثل :



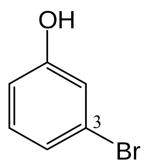
2,4-Diamino phenol
[Amidol]



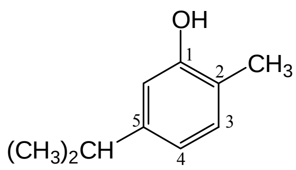
4-(*N*-Methyl amino) phenol
[Metol]



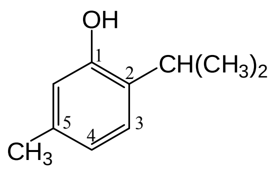
2-Amino-4,6-dinitro phenol
[Picramic acid]



3-Bromo benzenol
m-Bromo phenol

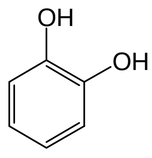


5-Isopropyl-2-methyl phenol
[Carvacrol]

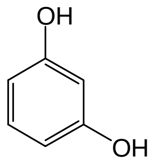


2-Isopropyl-5-methyl phenol
[Thymol]

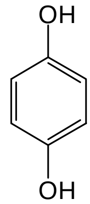
2 - فينولات ثنائية الهيدروكسيل : وتحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل مثل :



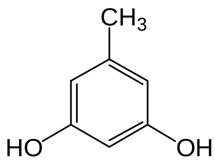
2-Hydroxy phenol
or 1,2-Benzenediol
[Catechol]



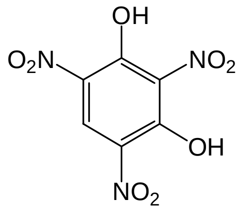
[Resorcinol]



Hydroquinone
[**or** Quinol]

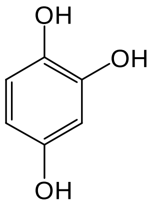


3,5-Dihydroxy toluene
[Orcinol]

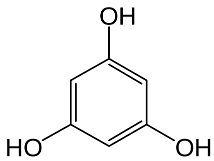


2,4,6-Trinitro resorcinol
[Styphnic acid]

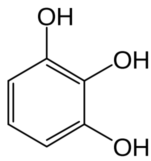
3 - فينولات ثلاثية الهيدروكسيل مثل : -



1,2,4-Trihydroxy benzene
[Hydroxyquinol]

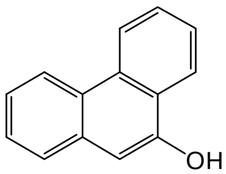


1,3,5-Trihydroxy benzene
[Phloroglucinol]

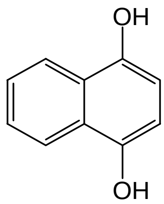


1,2,3-Trihydroxy benzene
[Pyrogallol]

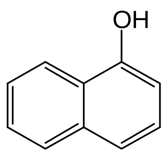
4 - فينولات تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين مثل :



9-Phenanthrol



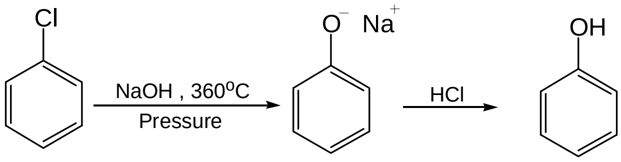
4-Hydroxy naphthol



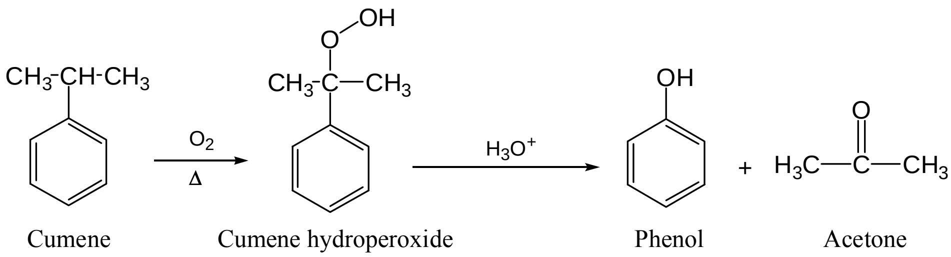
1-Hydroxy naphthalene
[α-Naphthol]

تحضير الفينول وبعض مشتقاته

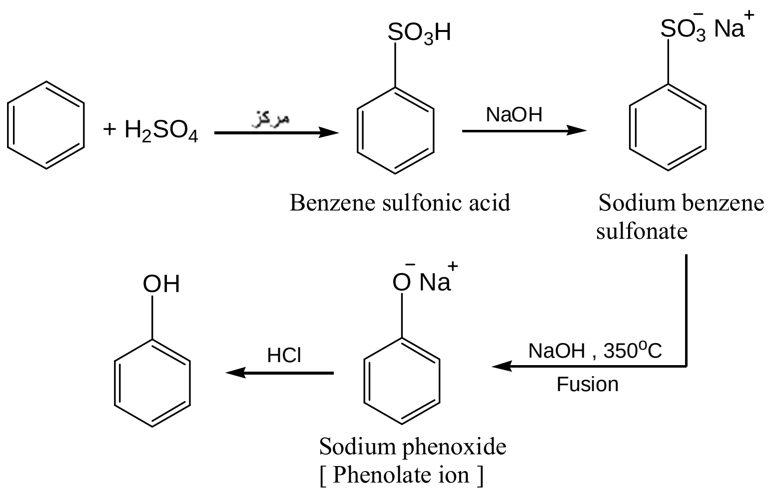
يحضر **الفينول** صناعيا من كلورو بنزين وفقاً لعمليات Dow process التالية :-



ولكن معظم الفينول يصنع في الوقت الحاضر من الكيومين حيث يعالج الكيومين بالحمض في الهواء الجوي عند درجات حرارة عالية .

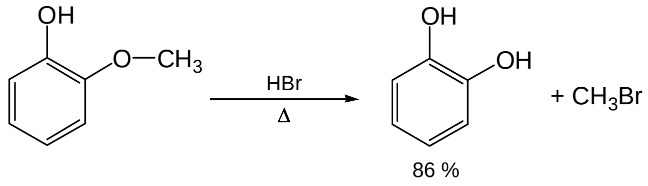


ويحضر من البنزين بتحويله إلى صوديوم بنزين سلفونات ثم تصهر مع القلوي وتعالج بحمض الهيدروكلوريك كما يلي :-

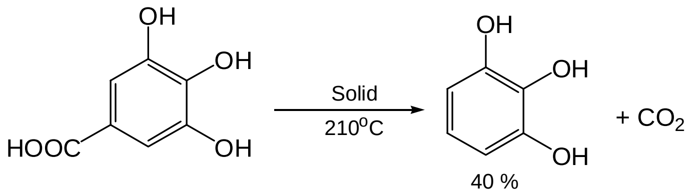


من الإيثرات (ص196-)

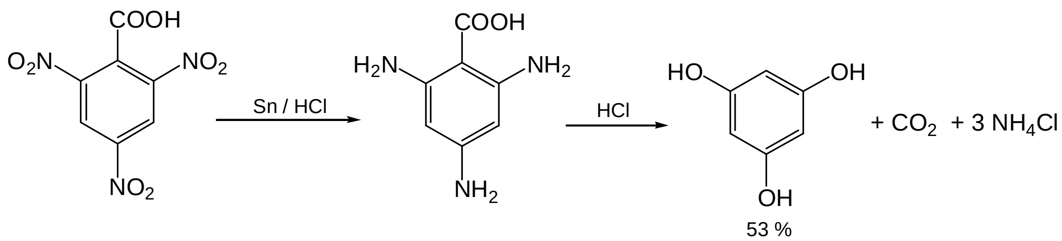
يحضر **الكاتيكول** من الإيثر الفينولي 2-Methoxy phenol كما يلي :-



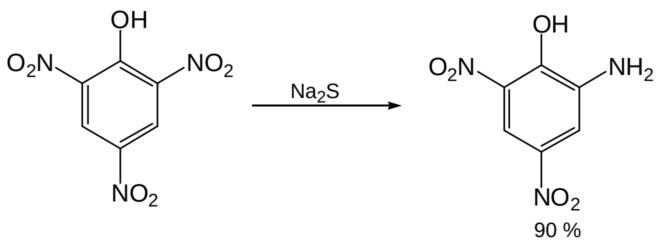
يحضر **بايروجالول** بتسخين Gallic acid الصلب عند درجة حرارة 210°م في بخار CO_2 أو بتسخين محلول مائي من Gallic acid عند درجة حرارة 120°م تحت ضغط عال .



ويحضر **فلورجلسينول** باختزال 2,4,6-Trinitro benzoic acid



يحضر حمض **البكرميك** باختزال حمض البكريك بواسطة Sodium sulphide Na_2S



Picric acid Picramic acid

الخواص الفيزيائية Physical properties

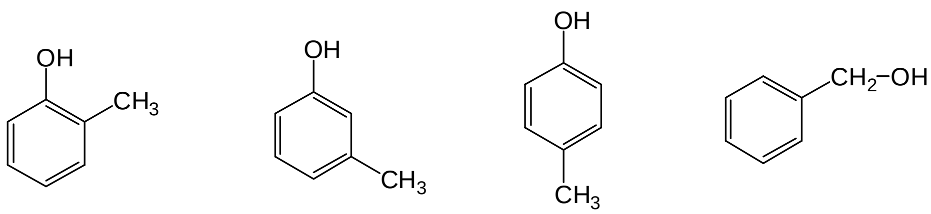
1 - درجة الغليان :

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات غليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسايكلوهكسانول لهما درجتي غليان 182^{o}م ، 161.5^{o}م على الترتيب .

2 - الذوبانية :

للفينولات ذائبية منخفضة في الماء بسبب احتواء هيكلها الكربوني على ست ذرات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة حيث تبلغ ذائبية الفينول: 9.3 g/100ml H_2O
وذائبية كاتيكول: 45 g/100ml H_2O

20-3 كيف تفسر أن درجة غليان Benzyl alcohol أعلى من درجات غليان متشكلات Cresol ؟



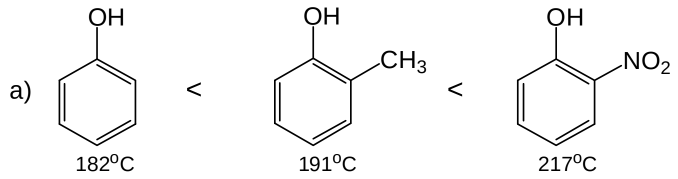
191^{o}C 201^{o}C 202^{o}C 205^{o}C

لأن مجموعة المثيل في متشكلات الكريسول تقلل من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل أما في بنزيل الكحول فأن مجموعة الفينيل الساحبة للإلكترونات تعمل على زيادة استقطاب مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة الروابط الهيدروجينة فترتفع درجة الغليان .

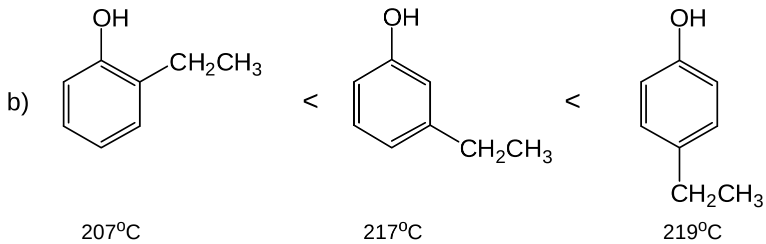
21-3 رتب المركبات التالية في كل مجموعة على حسب الزيادة في درجة الغليان مع ذكر السبب ؟

a) o-Nitro phenol , phenol , o-Cresol

b) p-Ethyl phenol , o-Ethyl phenol , m-Ethyl phenol



بسبب زيادة الوزن الجزيئي



تؤثر الإعاقة الفراغية لمجموعة الألكيل على الروابط الهيدروجينية التي تكونها مجموعة الهيدروكسيل فتقل درجة الغليان باقتراب مجموعة الألكيل من مجموعة الهيدروكسيل .

تفاعلات الفينولات

تنقسم تفاعلات الفينولات إلى قسمين ، تفاعلات تتم على مجموعة الهيدروكسيل وتفاعلات إحلال إلكتروفيلي تتم على حلقة البنزين .

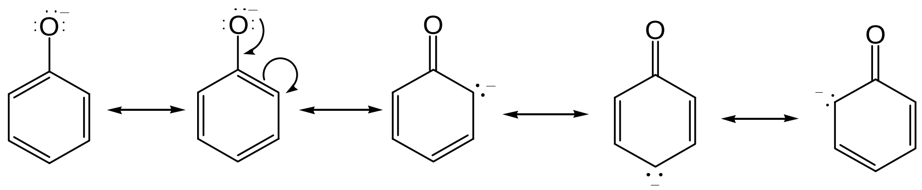
اولا / التفاعلات التي تتم على مجموعة الهيدروكسيل

ا - **الحمضية** Acidity : تعتبر الفينولات أحماض ضعيفة ولكنها أعلى حمضية من الكحولات والمثال التالي يقارن بين الفينول والسايكلوهكسانول من حيث الخاصية الحمضية .



Phenol phenoxide anion , Cyclohexanol Cyclohexoide ion

يفسر ارتفاع حمضية الفينولات عن الكحولات على أساس الرنين في حلقة الفينيل الذي يؤدي إلى سحب الإلكترونات من على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فيقل تركيز الشحنة السالبة الجزئية عليها فيساعد ذلك على خروج البروتون من جزئ الفينول ويصبح أيون الفينوكسيد مثبت بالرنين أكثر من جزئ الفينول .



إن تفاعل تأين الفينول أقل امتصاصاً للحرارة من تأين الهكسانول الحلقي لذلك فأن التفاعل سيكون في أتجاه تكوين أيون الفينوكسيد .

Phenol + NaOH $\rightleftharpoons$ Sodium phenoxide + H_2O

$pK_a = 9.89$ Stronger acid — $pK_a = 15.7$ Weaker acid

Phenol + HCO_3^- $\rightleftharpoons$ Sodium phenoxide + H_2CO_3

$pK_a = 9.89$ Weaker acid — $pK_a = 6.37$ Stronger acid

تزداد حامضية أيون الفينوكسيد بوجود مجاميع ساحبة للإلكترونات [EWG] Electron-withdrawing حيث تزيد من ثباته وتقلل المجاميع الدافعة للإلكترونات [EDG] Electron-donating من ثبات أيون الفينوكسيد وبالتالي تقلل من حمضيته والجدول التالي يوضح ذلك من خلال قيم pk_a

المجموعة المستبدلة	pK_a موقع بارا	pK_a موقع ميتا	pK_a موقع أورثو
Phenol	9.89	9.89	9.89
-Br	9.25	8.85	8.39
-Cl	9.20	8.80	8.11
$-NO_2$	7.15	8.28	7.17
$-CH_3$	10.17	10.01	10.20

<u>22-3</u> رتب المركبات التالية في كل مجموعة حسب الزيادة في الحمضية ؟

a - Phenol , p-Methyl phenol , p-(Trifluoro methyl) phenol

b – Benzyl alcohol , Phenol

c – p-Bromo phenol , 2,4-Dibromo phenol , 2,4,6-Tri bromo phenol

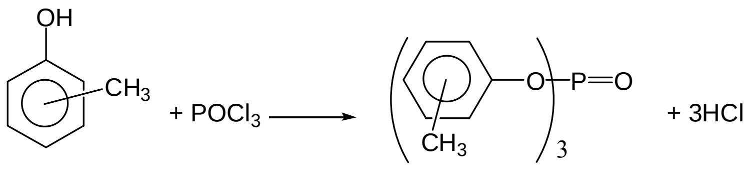
a – p-Methyl phenol < phenol < p-(Trifluoro methyl) phenol

b – Benzyl alcohol < phenol

c – p-Bromo phenol < 2,4-DiBromo phenol < 2,4,6-Tribromo phenol

ب ـ التفاعل مع $POCl_3$ Phosphorus oxychloride

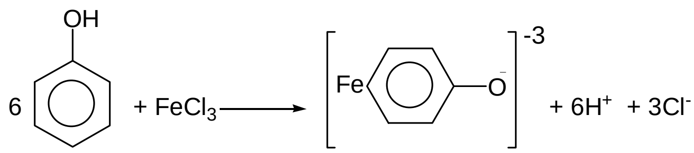
تتفاعل متشكلات الكريسول (أورثو ـ ميتا ـ بارا) مع $POCl_3$ وينتج TCP الذي يضاف لوقود الجازولين لزيادة جودته .



Tricresyl phosphate [TCP]

ج ـ التفاعل مع كلوريد الحديديك Iron(III)chloride

يستخدم هذا التفاعل للكشف عن الفينولات لأنها تعطي محاليل ذات ألواناً مميزة لكل مركب حيث يعطي الفينول لون بنفسجي ويعطي Cresol لون أزرق وCatechol يعطي لونا أخضرا وكذلك يمكن استخدامه في تميزها عن الكحولات حيث تتفاعل مع كلوريد الحديديك وتعطي محاليل غير ملونه .



<u>23-3</u> كيف تميز باختبارين كيميائيين بين كل من : p-Cresol and Benzyl alcohol ؟

i. يمكن استخدام التفاعل مع كلوريد الحديديك فينتج محلول أزرق اللون مع الكريسول ومحلول غير ملون مع بنزيل الكحول .

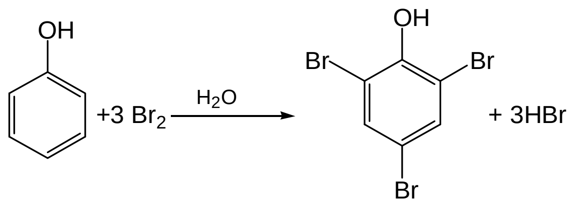
ii. عند استخدام هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل الفينول ولا يتفاعل الكحول .

ـ تفاعل تكوين الإيثرات (اصطناع ويليامسون صـ189ـ)

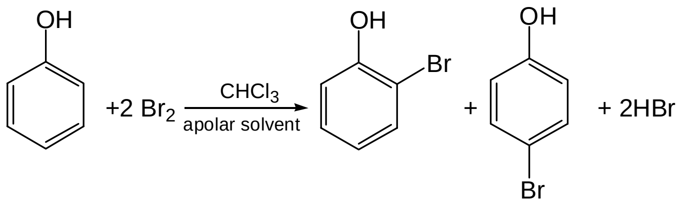
ـ تفاعل تكوين الأستر (صـ237ـ)

ثانيا / تفاعلات الإحلال الإلكتروفيلي

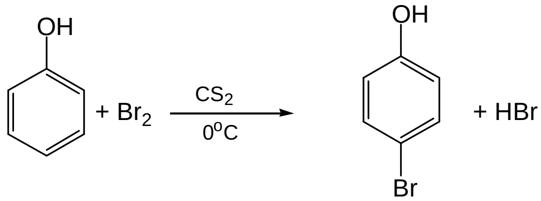
أ **ـ الهلجنـة** : يتفاعل الفينـول مـع البـروم فـي محلـول مـائي مـن دون الحاجـة لحمـض لـويس لأن مجموعـة الهيدروكسيل مجموعة منشطة قوية جداً ويعطي فينول ثلاثي الاستبدال بمردود 100% تقريباً .



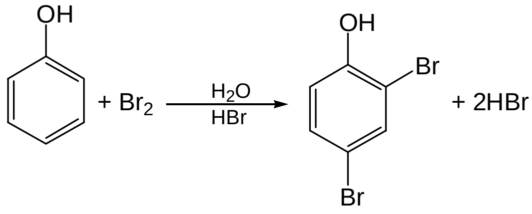
عند إجراء التفاعل باستخدام مذيب غير قطبي مثل الكلوروفورم ينتج خليط من متشكلي بارا و أورثو .



وللحصـول علـى نـاتج واحـد أحـادي الاستبدال يـتم التفاعـل فـي وجـود ربـاعي كلـورو ميثـان أوثـاني كبريتيـد الكربـون Carbon disulfide CS_2 عند درجات حـرارة منخفضـة فيكـون النـاتج الرئيسـي هـو متشـكل بـارا بمردود 82 % تقريبا .

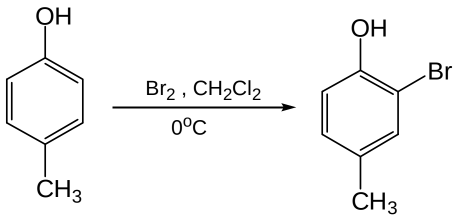


وللحصول على ناتج واحد ثنائي الاستبدال يستخدم محلول مائي لحمض قوي فيتوقف التفاعل عند الاستبدال الثاني بمردود 87 % تقريبا .

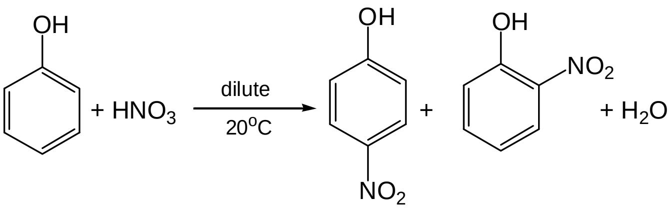


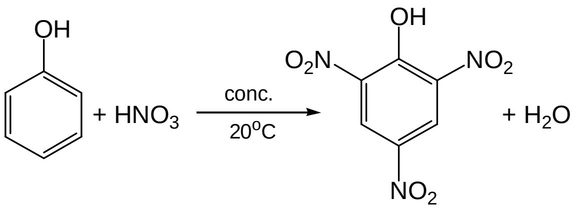
2,4-Dibromo phenol

عند هلجنة بارا - كريسول فأن ذرة الهالوجين تحل محل الهيدروجين الأقرب لمجموعة الهيدروكسيل كونها أقوى من مجموعة الميثيل .

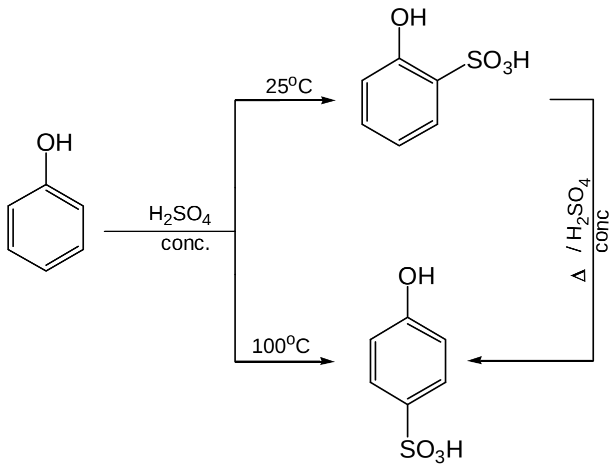


ب - النيترة : يتفاعل الفينول مع حمض النتريك Nitirc acid المخفف عند درجات حرارة منخفضة ويعطي خليط من متشكل أورثو وبارا ، ويتفاعل مع الحمض المركز وينتج حمض البكريك .

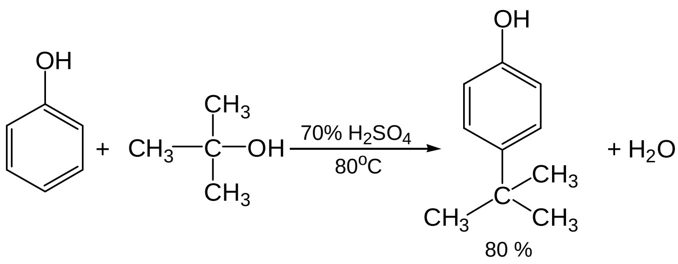




ج - السلفنة : يتفاعل الفينول مع حمض الكبريتيك المركز حيث يعطي متشكل أورثو عند درجات حرارة منخفضة ويعطي متشكل بارا عند درجات الحرارة العالية .

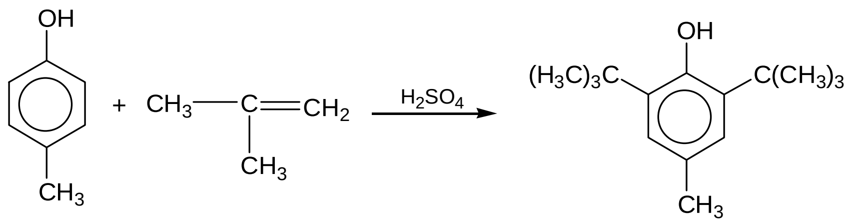


ألكلة فريدل - كرافت Friedel-Crafts alkylation

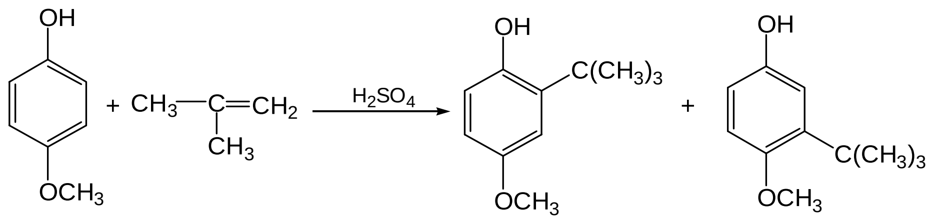


p-tert-Butyl phenol

يستخدم تفاعل فريدل – كرافت في تحضير كل من BHA , BHT التي تستخدم في حفظ الأطعمة ومنع تأكسدها .

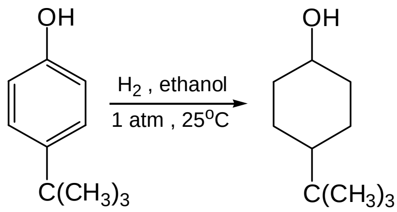


Butylated hydroxy toluene [BHT]



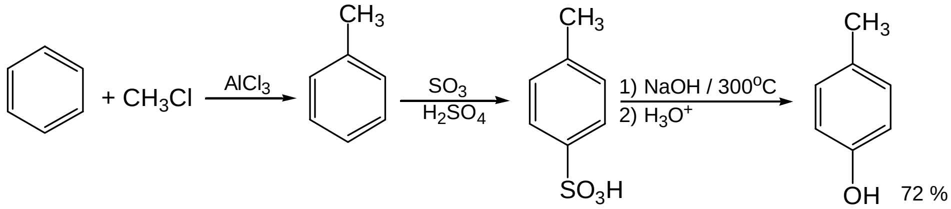
Butylated hydroxy anisol [BHA]

تفاعل الهدرجة Catalytic hydrogenation of aromatic ring : يتم هدرجة الحلقة الأروماتية عن طريق استخدام rhodium مع الكربون كحفاز في وجود غاز الهيدروجين .



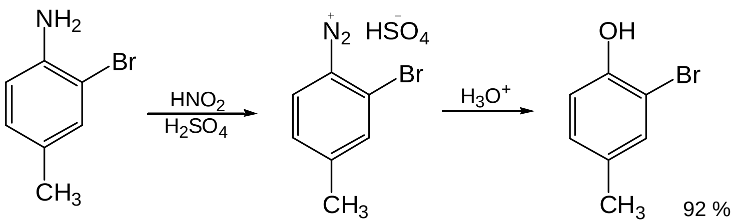
<u>24-3</u> **كيف تجري التحويلات الآتية ؟**

1) Benzene → p-Cresol

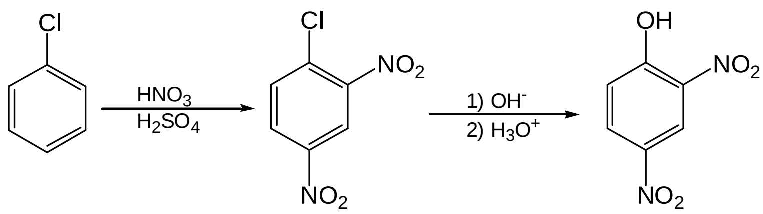


p-Toluene sulfonic acid

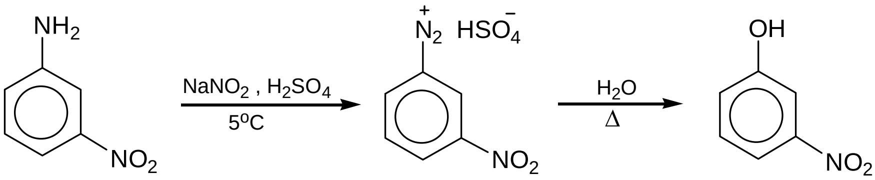
2) 2-Bromo-4-methyl aniline → 2-Bromo-4-methyl phenol



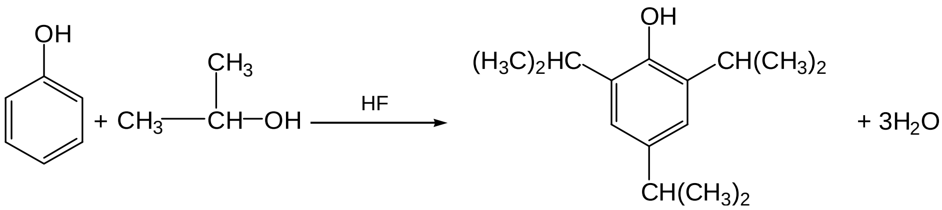
3) Chloro benzene → 2,4-Dinitro phenol



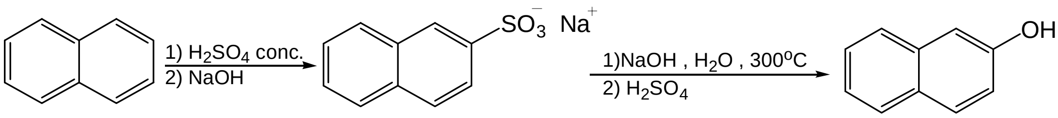
4) 3-Nitro aniline → 3-Nitro phenol



5) Phenol → 2,4,6-Triisopropyl phenol

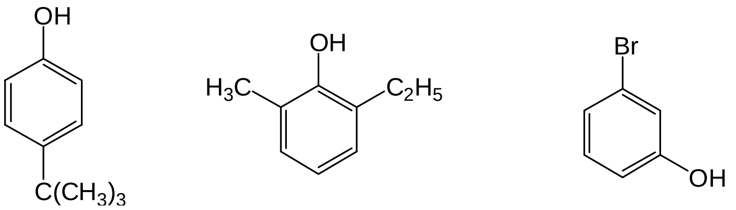


6) Naphthalene → 2-Naphthol



أسئلة

<u>25-3</u> **أعطي اسم مناسب للمركبات الآتية ؟**



<u>26-3</u> **اختر المركب الأكثر حمضية في كل زوج من الأزواج الآتية ؟**

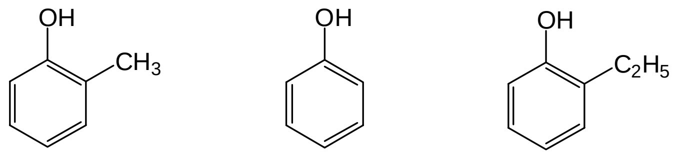
a) 4-Methyl phenol , 4-Fluoro phenol
b) 3-Nitro phenol , 3-Ethyl phenol
c) 4-Methyl phenol , Benzyl alcohol

<u>27-3</u> **رتب الأيونات التالية على حسب زيادة الخاصية القاعدية $C_6H_5O^-$, $C_2H_5O^-$, OH^- ؟**

<u>28-3</u> **كيف يمكن التمييز بين المركبات في المجموعات التالية ؟**

a) 4-Chloro phenol , 4-Chloro-1-methyl benzene
b) 2-Hydroxy phenol , Resorcinol

<u>29-3</u> **رتب المركبات التالية على حسب زيادة ذوبانيتها في الماء ؟**



pK_a 10.20 9.89 7.17

<u>30-3</u> **أي مركب له درجة غليان أعلى ؟ ولماذا ؟**

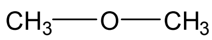
a) 2,6-Dimethyl phenol , 3,5-Dimethyl phenol
b) 2,3-Dimethyl phenol , 3,4-Dimethyl phenol

ثالثاً / الإيثرات Ethers

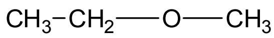
تسمية الإيثرات

تسمى الإيثرات البسيطة عن طريق تسمية المجموعتين العضويتين المتصلتين بذرة الأكسجين ثم تتبع بكلمة إيثر Ether

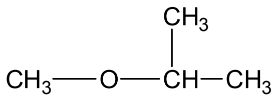
أمثلة



Dimethyl ether
Or Methyl ether

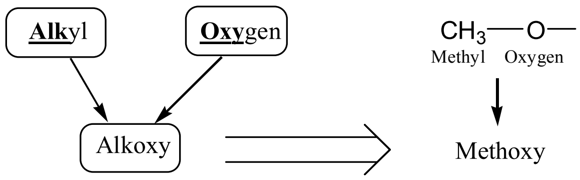


Ethyl methyl ether

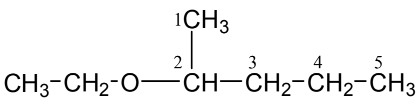


Isopropyl methyl ether

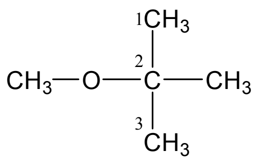
أما عند تسمية الإيثرات معقدة التركيب أو التي بها أكثر من رابطة إيثيرية فتسمى كمشتقات Alkoxy



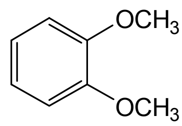
أمثلة



2-Ethoxy pentane



2-Methoxy-2-methyl propane

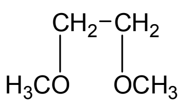


1,2-Dimethoxy benzene
[Veratrole]

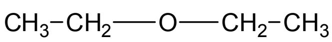
تصنيف الإيثرات

تصنف الإيثرات على حسب المجموعات العضوية المتصلة بذرة الأكسجين إلى :-

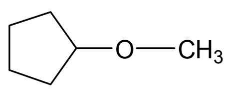
1 - إيثرات أليفاتية : وهي التي تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعتي ألكيل مثل :



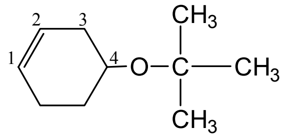
1,2-Dimethoxy ethane
[DME]



Diethyl ether
[Ethoxy ethane]



Cyclopentyl methyl ether
[Methoxy cyclopentane]

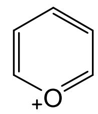


4-tert-Butoxy-1-cyclohexene

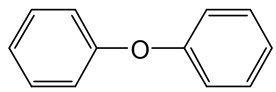
$$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$$

Diallyl ether

2 - إيثرات أروماتية : تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعتي آريل أوتكون إيثرات حلقية مثل :

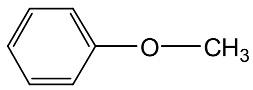


Pyrylium

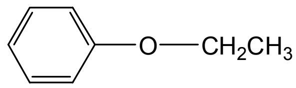


Diphenyl ether

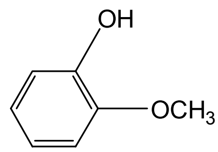
3 - إيثرات مختلطة : تتصل فيها ذرة الأكسجين بمجموعة آريل ومجموعة ألكيل مثل :



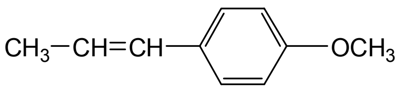
Methyl phenyl ether
[Anisole]



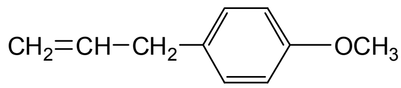
Ethyl phenyl ether
[Phenetol]



o-Hydroxy anisole
[Guaiacol]

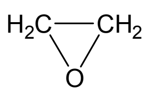


p-Methoxy propenyl benzene
[Anethol]

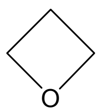


p-allyl anisole
[p-Stragole or Methyl chavicol]

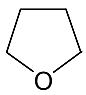
4 - إيثرات حلقية : تكون فيها الرابطة الإيثيرية جزءً من الحلقة مثل :



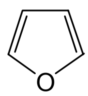
Ethylene oxide
[Oxirane]



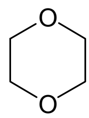
Oxetane



Tetrahydrofuran



Furan



1,4-Dioxane

تحضير الإيثرات Preparation of ethers

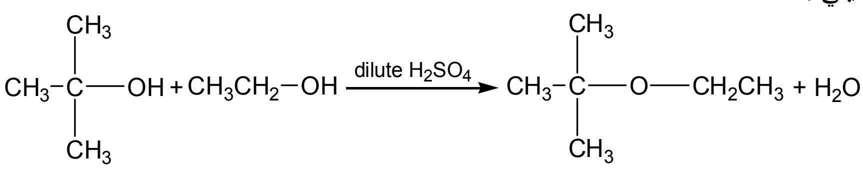
1 - نزع الماء من الكحول : ويتم بإضافة حمض الكبريتيك وتسخين الكحول عند درجة حرارة 140^{o}م .

$$2\ CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

تعتبر هذه الطريقة محدودة في تحضير الإيثرات حيث تستخدم لتحضير الإيثرات المتماثلة من الكحولات الأولية فقط حيث ينتج ألكين بجانب الإيثر عند استخدام كحول ثانوي ، أما عند استخدام كحول ثالثي لا يتكون الإيثر وذلك بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل وعند استخدام كحولات أولية مختلفة لتحضير إيثر مختلط فأنه سينتج خليط من الإيثرات غير المتماثلة .

$$3CH_3-CH_2-OH + 3\ CH_3-OH \xrightarrow[140^oC]{H_2SO_4} CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + CH_3-O-CH_3 + CH_3-O-CH_2CH_3 + 3H_2O$$

عند استخدام الإيثانول كمذيب وبتركيز عال مع tert-Butyl alcohol فأنه يتكون إيثر مختلط وبمردود 95% كما يلي :-

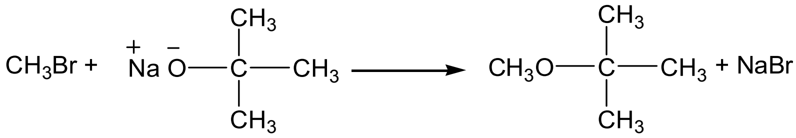


2 - اصطناع ويليامسون Williamson synthesis

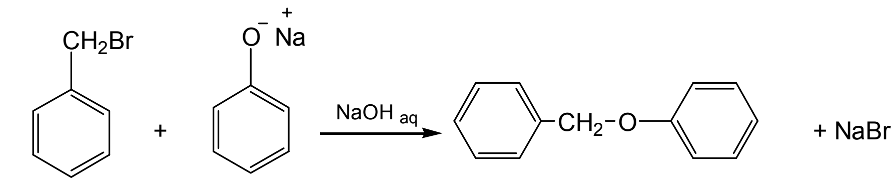
نسبة للعالم الإنجليزي Alexander.W.Williamson حيث يعتبر من أهم الطرق لتحضير الإيثرات المختلطة وذلك بتفاعل هاليد الألكيل مع Sodium alkoxide أو Sodium phenoxide

$$R-X + \mathbf{R}-\overset{-}{O}\ \overset{+}{Na} \longrightarrow R-O-\mathbf{R} + NaX$$

$R = 1^o, 2^o$ $\mathbf{R} = 1^o, 2^o, 3^o$ Unsymmetrical ether

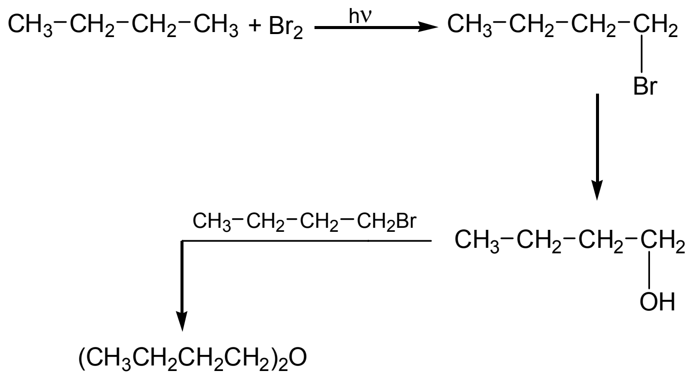


Sodium tert-butoxide



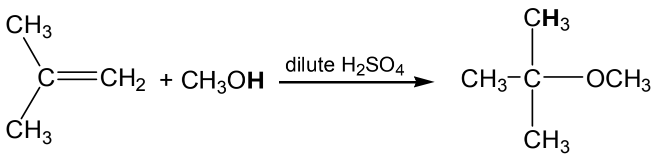
Benzyl bromide　　　　Benzyl phenyl ether

31-3 مبتدئاً بالمركب n-Butane كيف تحصل على n-Butyl ether ؟



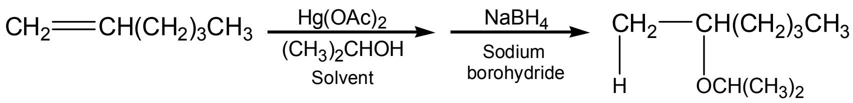
3 - إضافة الكحول للألكين :

يضاف الكحول للألكين في وجود حمض الكبريتيك المخفف كما يلي :-



tert-Butyl methyl ether
[MTBE]

ويضاف الكحول للألكين باستخدام أسيتات الزئبقيك Alkoxymercuration-reduction كما يلي :-

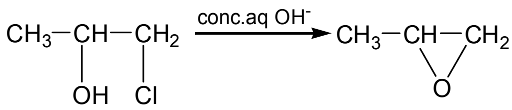


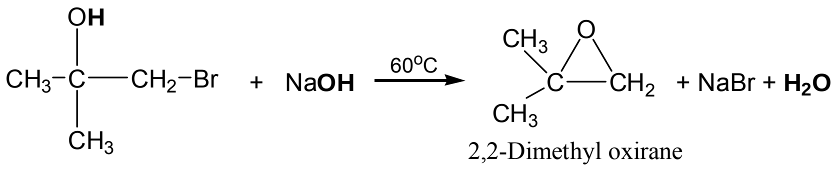
2-Isopropoxy hexane
91%

تحضير الإيثرات الحلقية

1- تحضير أكسيد الإيثيلين

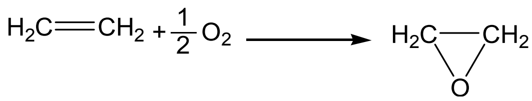
أ - من مركبات هالوهيدرين From halohydrin

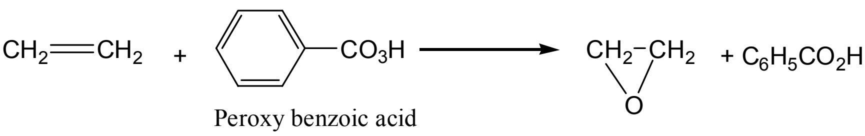




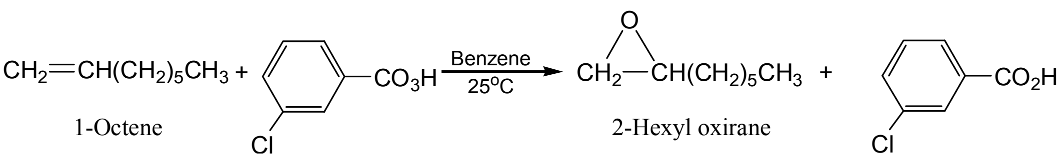
2,2-Dimethyl oxirane
81 %

ب - أكسدة الألكين : يصنع بإمرار الإيثيلين على الفضة كحفاز في الهواء الجوي وتحت ضغط ودرجة حرارة (200 - 400^{o}م) .





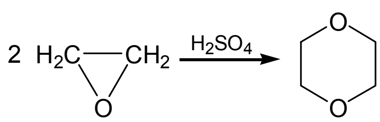
Peroxy benzoic acid



1-Octene — 2-Hexyl oxirane

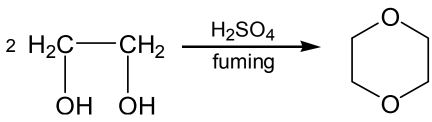
2 - تحضير الدايوكسان

أ - من تقطير أكسيد الإيثلين مع حمض الكبريتيك المخفف .

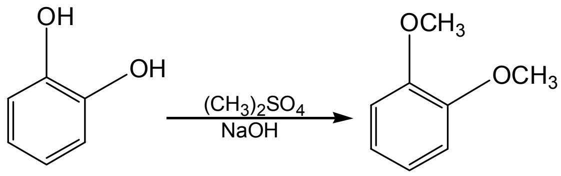


Dioxane
[1,4-Dioxane or Diethyl dioxide]

ب - يحضر بتقطير إيثيلين جلايكول مع حمض الكبريتيك المدخن Fuming sulphuric acid (وهو عبارة عن حمض الكبريتيك مذاب فيه غاز SO_3)



تحضير الإيثرات الأروماتية



Catechol　　1,2-Dimethoxy benzene [Veratrole]

تحضير الإيثرات البنزيلية : تحضر من الكحول كما يلي :-

$$R{-}OH \xrightarrow[DMF]{NaH\ ,\ phCH_2Br} R{-}OCH_2ph + NaBr$$

الخواص الفيزيائية

1 - درجة الغليان : للإيثرات درجات غليان منخفضة نظرا لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها حيث لا توجد ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة الأكسجين ، وبمقارنة درجات غليانها مع درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن لها درجات غليان أعلى وذلك بسبب قطبية جزيئاتها .

	$CH_3{-}O{-}CH_3$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_3$
μ =	1.31 D	0
bp =	-23.7 °C	-42.1°C

تتأثر قطبية الإيثرات بطول السلسلة الهيدروكربونية حيث كلما ازداد طول السلسلة كلما قلت قطبية جزئ الإيثر وبالتالي تقترب درجات غليانها من درجات غليان الألكانات المقابلة لها في الوزن الجزيئي .

	$CH_3{-}O{-}(CH_2)_4CH_3$	$CH_3CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2CH_3$	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
bp =	99 °C	90.5°C	98°C

درجات غليان الإيثرات أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك لمقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها .

CH_3-CH_2-OH CH_3-O-CH_3

bp = 78.3 °C   -23.7°C

2 - الذوبانية : للإيثرات ذوبانية منخفضة في الماء حيث أنها تكون روابط هيدروجينية ضعيفة جدا مع هيدروجين الماء نظرا لحجم مجموعات الألكيل التي تعيق ارتباط ذرة الأكسجين بذرة الهيدروجين فمثلا نجد أن أعلى الإيثرات الأليفاتية ذوبانية هو Dimethyl ether حيث يذوب كل 37 حجم منه في حجم واحد من الماء وذلك بسبب صغر مجموعة المثيل وذوبانية Diethyl ether والمتشكل الكحولي 1-Butanol هي نفسها تقريباً .

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

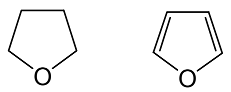
8 g / 100 g H_2O

Dibutyl ether	Diphenyl ether	Anisole
0.03 g / 100 ml H_2O	0.39 g /100 ml H_2O	1.04 g / 100 ml H_2O

وللإيثرات الحلقية المشبعة ذوبانية عالية جداً في الماء حيث يمتزج كل من الدايوكسان و THF بأي نسبة مع الماء (∞)

32-3 Furan إيثر غير مشبع THF إيثر مشبع ، فكيف تفسر قيم العزم القطبي ودرجتي الغليان لكل منهما ؟

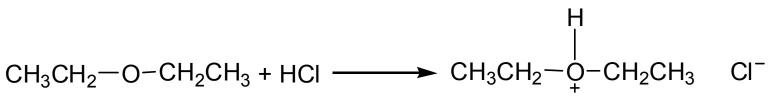
يرجع انخفاض قيمة العزم القطبي لـ **Furan** رغم احتوائه على إلكترونات π للرنين داخل الحلقة الذي يجعل الشحنة غير متمركزة على ذرة الأكسجين عكس **THF** الذي تكون فيه إلكترونات σ مشدودة تجاه ذرة الأكسجين ذات الكهروسالبية العالية وبالتالي يكون جزئ **THF** أعلى قطبية وأعلى درجة غليان .



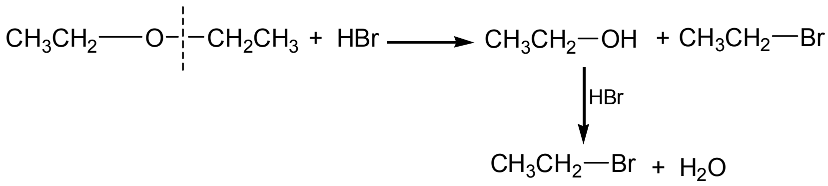
	THF	Furan
dipole moment :	1.7D	0.7D
boiling point :	67°C	31.4°C

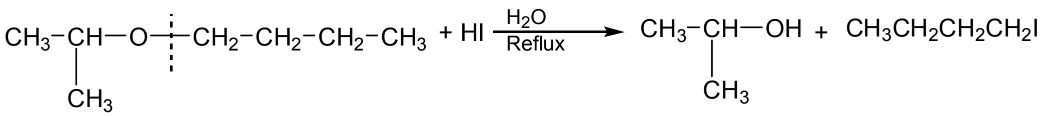
تفاعلات الإيثرات Reaction of ethers

تتفاعل الإيثرات مع الأحماض المعدنية القوية المركزة مثل H_2SO_4 , HI , HBr حيث تتكسر الرابطة الإيثيرية وتفسير مقدرة حمضي HBr , HI على كسر الرابطة الإيثيرية هو أن أيوني البروم واليود نيوكلوفيلات أفضل من أيون الكلور بسبب الحجم .

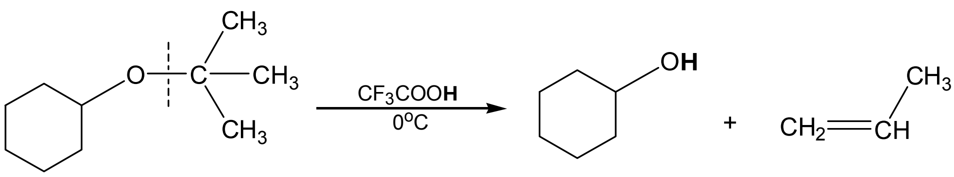


Diethyl oxonium chloride





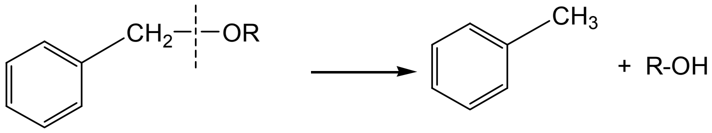
تؤثر الإعاقة المجسامية على نواتج التفاعل حيث يتكون هاليد ألكيل أولي في التفاعل السابق بسبب الإعاقة في جزئ الإيثر وفي التفاعل التالي يتكون الألكين بدلاً من هاليد الألكيل .



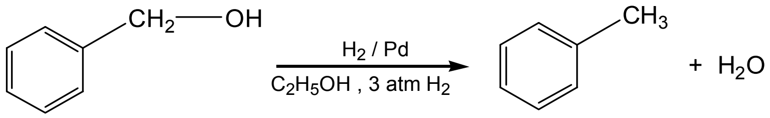
Cyclohexyl t-butyl ether　　Cyclohexanol　　Propene

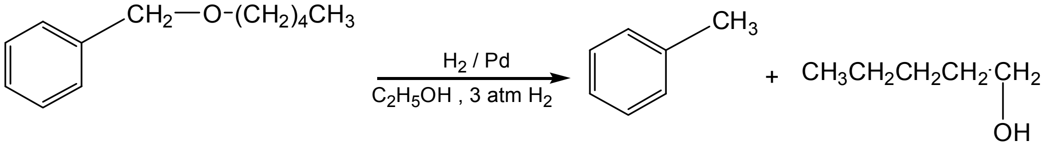
عند ما يكون المركب الهيدروكسيلي الناتج كحول فأن التفاعل يعتمد على درجة الحرارة حيث يتفاعل مع الزيادة من الحمض على الساخن وينتج هاليد ألكيل ، أما إذا كان التفاعل على البارد فلا يتفاعل الكحول الناتج مع الحمض ، أما إذا كان فينولي فأنه لا يتفاعل مع الحمض (ص178ـ)

يمكن أن تتكسر الرابطة الإيثيرية في الإيثر البنزايلي باستخدام الهيدروجين بعملية تعرف باسم Hydrogenolysis وهي عبارة عن إضافة الهيدروجين على الرابطة الإيثيرية المنشطرة حيث يستخدم في هذا التفاعل حفاز مشابه للحفاز المستخدم في هدرجة روابط بآي في الألكينات والألكاينات مثل البلاديوم أو النيكل أو البلاتين .



يسمح الثبات الناتج عن الرنين لجذر البنزيل Benzyl radical بالتكون عن طريق كسر الرابطة C-O ، ويحدث تفاعل مشابه مع الكحولات البنزيلية فقط تحت نفس الظروف ويكون مردود هذا التفاعل عالٍ جداً ، ولا يحدث مع الكحولات غير البنزيلية (3^o , 2^o , 1^o) تحت نفس الظروف .





تتفاعل الإيثرات مع الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف والضغط وتنتج الكحولات المقابلة .

$$R—O—R + H_2O \xrightarrow[\text{dilute}]{H_2SO_4} 2ROH$$

التفاعل مع الهالوجينات : تتفاعل الإيثرات مع الكلور والبروم باستبدال ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون المكونة للرابطة الإيثرية .

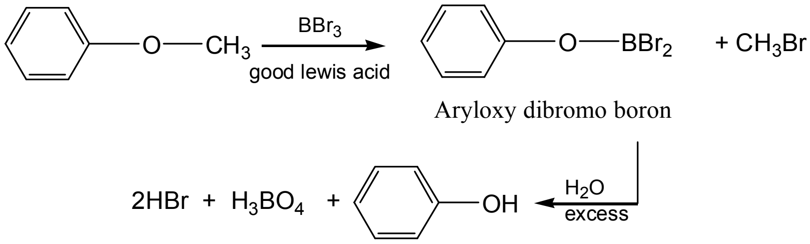
$$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H—O—CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H—O—\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$$

1,1\-Dichloro diethyl ether

وعند إجراء التفاعل في وجود الضوء يستبدل كل الهيدروجين الموجود في الإيثر .

$$CH_3CH_2—O—CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{5Cl_2} C_2Cl_5—O—C_2Cl_5$$

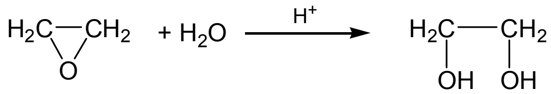
التفاعل مع ثلاثي بروميد البورون Boron tribromide



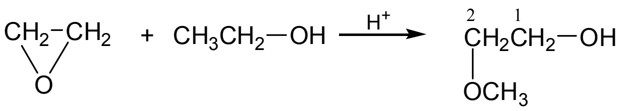
تفاعلات الإيثرات الحلقية (الإيبوكسيدات)

تفاعلات فتح الحلقة : إن الإجهاد العالي في الحلقة الثلاثية لجزئ الإيبوكسيد يجعل الحلقة ذات فاعلية أعلى تجاه الإحلال النيوكلوفيلي ويعتبر تفاعل فتح الحلقة لـ Ethylene oxide مهم جداً في التصنيع الكيميائي لما ينتج عنه من مواد لها استعمالات واسعة وفيما يلي بعض هذه المواد وأهميتها :

1 ـ عند استخدام الماء في وجود حمض مركز فأن الرابطة C-O تنكسر وينتج Ethylene glycol الذي يستخدم كمانع للتجمد في مبردات السيارات .

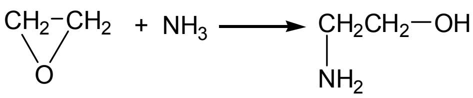


2 ـ عند استخدام الكحولات بدلاً من الماء تنتج مركبات إيثر كحولية تعرف تجارياً باسم Cellosolves مثل 2-Methoxy ethanol الذي يضاف إلى وقود الطائرات النفاثة Jet fuels لمنع تكون البلورات الثلجية.

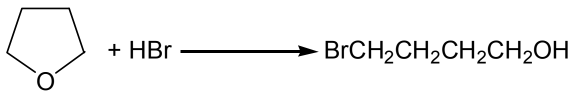


Methyl cellosolve

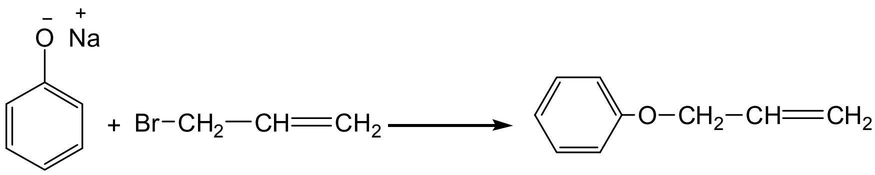
3 ـ عند إجراء التفاعل باستخدام الأمونيا ينتج Ethanol amine الذي يستخدم في نزع كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون من الغاز الطبيعي .



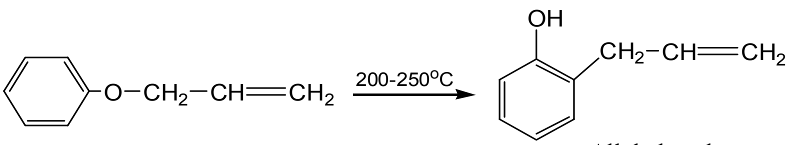
التفاعل مع هاليد الهيدروجين :



إعادة ترتيب كلايزن Claisen rearrangement : عند تفاعل فينوكسيد الصوديوم مع بروميد الأليل ينتج أليل فينيل إيثر نتيجة لاصطناع ويليامسون .

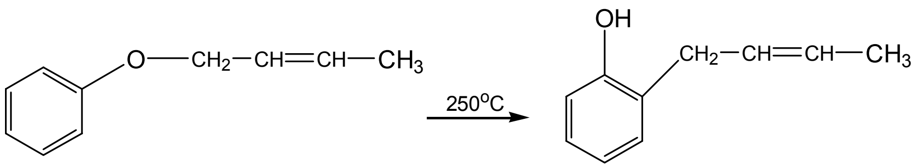


وعند تسخين الإيثر الناتج عند درجة حرارة (200- 250°م) تحدث إعادة ترتيب كلايزن .



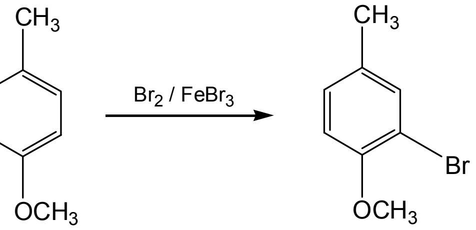
o-Allyl phenol

<u>33-3</u> **اكتب معادلة توضح إعادة ترتيب كلايزن للإيثر 2-Butenyl phenyl ether ؟**



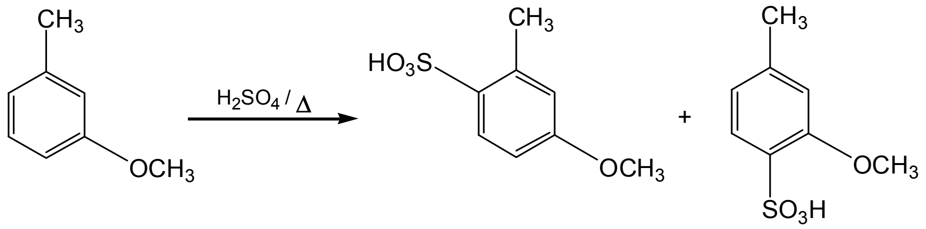
o-(1-Methyl allyl) phenol

34-3 ما هو الناتج المتوقع من تفاعل البروم مع p-Methoxy toluene في وجود $FeBr_3$ ولماذا؟

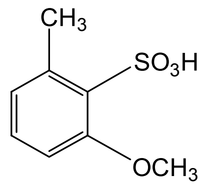


تتم الهلجنة بالبروم على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة Methoxy حيث أنها أنشط وأقوى في التوجيه من مجموعة Methyl (OR > alkyl > halide)

35-3 عند سلفنة m-Methoxy toluene يعطي خليط من النواتج فما هي التراكيب البنائية المتوقعة لها مع الشرح ؟

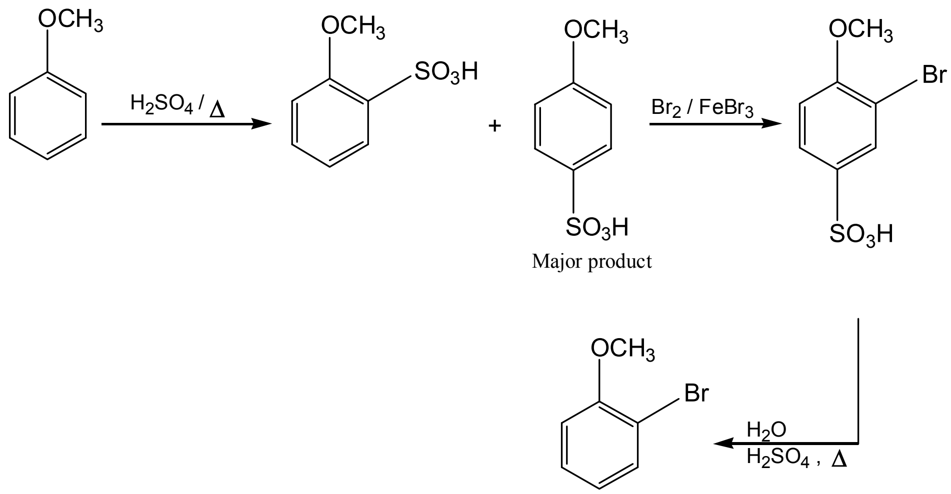


لا يتكون هذا الناتج وذلك بسبب الإعاقة الفراغية الناتجة عن المجموعتين على الحلقة .

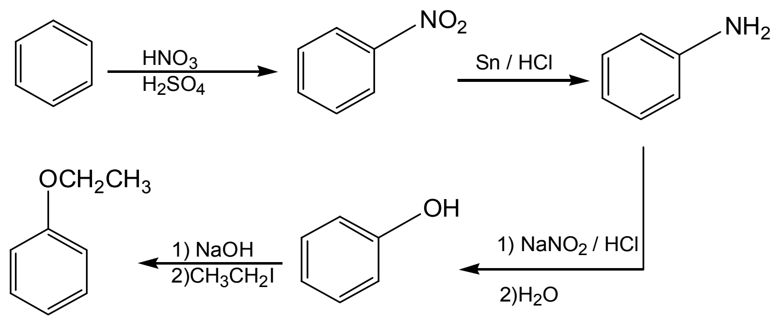


36-3 كيف تجري التحويلات التالية ؟

1) Anisole → 1-Bromo-2-methoxy benzene

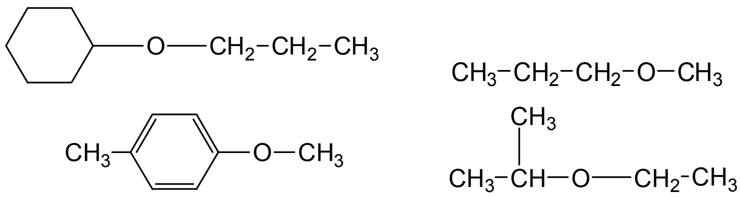


2) Benzene → Phenetole



أسئلة

37-3 سم المركبات التالية ؟

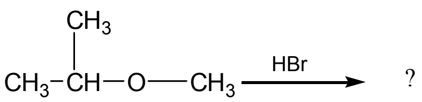


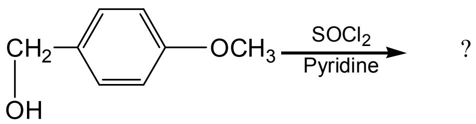
38-3 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

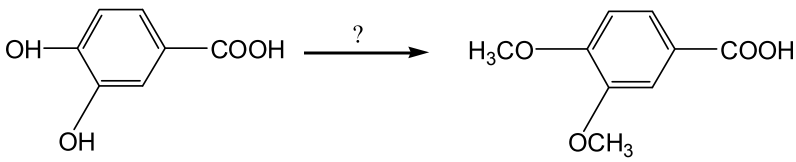
i) 4-Isopropoxy-1-cyclohexanol
ii) 2-Ethoxy butane
iii) β-Naphthol
iv) 2-Vinyl oxirane
v) Benzyl-(4-hydroxy phenol) ether [Monobenzone]

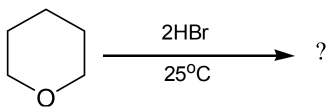
39-3 اكتب كل متشكلات الصيغة الجزيئية $C_5H_{12}O$ مع تسمية كل متشكل ؟

40-3 أكمل المعادلات الآتية ؟

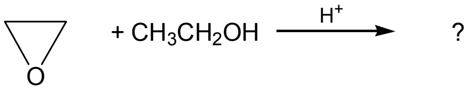
a) 

b) 

c) 

d) 

e) Ethylene oxide + Phenol $\xrightarrow{H^+}$?

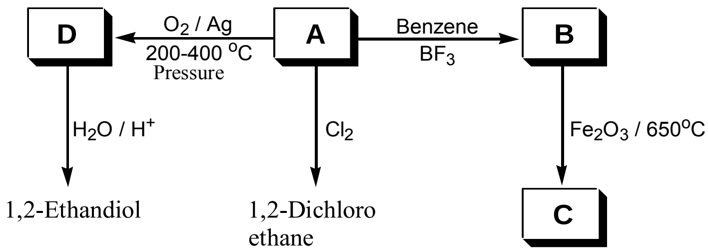
f) 

41-3 مبتدئاً بالمركبين Methane , n-Butane والكواشف غير العضوية المناسبة كيف تحصل على المركب Methyl n-butyl ether ؟

42-3 كيف تميز بين المركبات في كل مجموعة مما يلي باختبار كيميائي ؟

a) Diethyl ether , Ethanol
b) 2-Methyl phenol , Anisole

43-3 تعرف على المركبات في التفاعلات التالية ؟



الألدهيدات والكيتونات

Aldehydes and Ketones

تتميز الألدهيدات والكيتونات بوجود مجموعة الكربونيل في جزيئاتها فهي مركبات واسعة الانتشار في الطبيعة حيث توجد في الكربوهيدرات وبعض الهرمونات وفي غدد بعض الحيوانات .

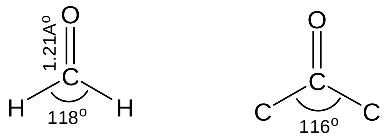
الألدهيدات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرة هيدروجين واحدة على الأقل ويطلق عليها اسم مجموعة الفورميل Formyl وتكتب CHO-

الكيتونات : تتصل فيها مجموعة الكربونيل بذرتي كربون وتعرف بمجموعة الكيتون .

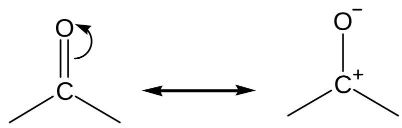
مجموعة الكربونيل Carbonyl group

هي مجموعة غير مشبعة تتكون من ذرة أكسجين مرتبطة برابطة زوجية مع ذرة كربون وتعتبر من أهم المجموعات العضوية فهي توجد في جزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها .

بناء مجموعة الكربونيل : إن تهجين ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل من نوع sp^2 وبالتالي تكون هي والذرات الثلاثة المرتبطة بها في مستوى واحد والشكل الفراغي هو مثلث مسطح Planar triangle



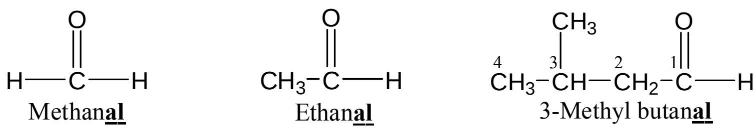
إن مجموعة الكربونيل تجمع بين خاصيتي عدم التشبع والقطبية فهي مجموعة مستقطبة بسبب ارتفاع كهروسالبية ذرة الأكسجين والتأثير الرنيني لها .



التسمية

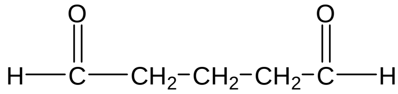
أولاً / تسمية الألدهيدات

1 - التسمية النظامية للألدهيدات : تسمى الألدهيدات باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع al وتستخدم الأرقام لتحديد مواقع المجموعات المستبدلة أن وجدت حيث يبدأ الترقيم من مجموعة الألدهيد .



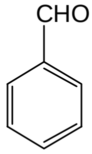
$OHC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$

Hexan**dial**

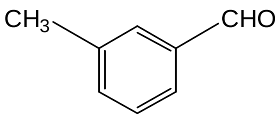


Pentan**dial**

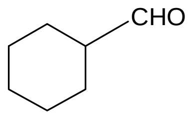
عنـد اتـصال مجموعـة الفورميـل بمركـب حلقـي يـتم تـسمية المركـب الحلقـي ثـم يتبـع الاسـم بكلمـة Carbaldehyde مثل :



Benzene carbaldehyde
[Benzaldehyde]

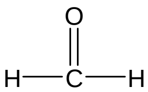


3-Methyl benzene carbaldehyde



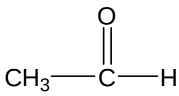
Cyclohexane carbaldehyde

2 ـ التسمية الشائعة للألدهيدات : تشتق من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية التي تنـتج مـن تأكسدها باستبدال المقطع ic acid من اسم الحمض بكلمة aldehyde وتـستخدم الأحـرف اللاتينيـة α ، β ، γ ، δ لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت (صـ228ـ)

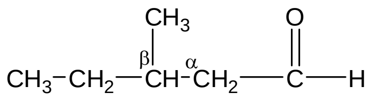


Form~~**ic acid**~~

Formaldehyde



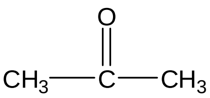
Acetaldehyde



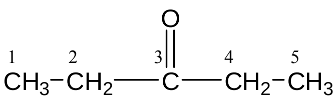
β-Methyl valeraldehyde

ثانياً / تسمية الكيتونات

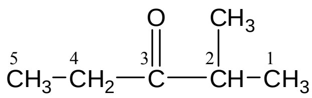
1 ـ التسمية النظامية : يشتق اسم الكيتونات باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع one وترقم السلسلة بحيث تأخذ مجموعة الكربونيل أقل رقم ممكن .



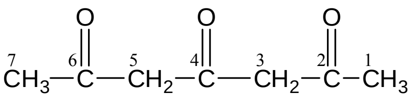
Propan**one**



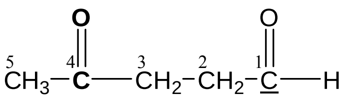
3-Pentan**one**



2-Methyl-**3**-pentan**one**

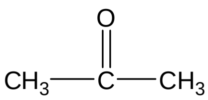


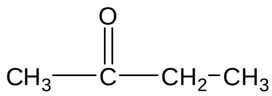
2,4,6-Heptan**tri**one

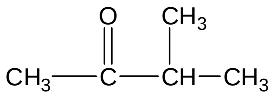


4-**Oxo**pentanal

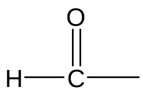
2 - التسمية الشائعة : تسمى الكيتونات بطريقة مشابهة لتسمية الإيثرات الشائعة حيث تسمى المجموعتين العضويتين ثم تكتب كلمة Ketone مثل :

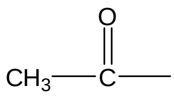

Dimethyl ketone

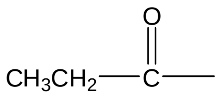

Ethyl methyl ketone

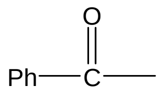

Isopropyl methyl ketone

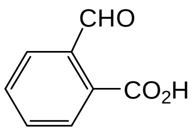
تسمى بعض مجموعات الكربونيل كمستبدلات كما يلي :-

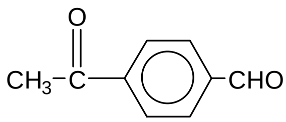

Formyl group


Acetyl group


Propionyl group


Benzoyl group


o-Formyl benzoic acid

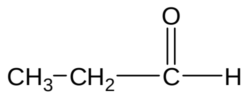

p-Acetyl benzaldehyde

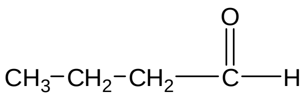
التصنيف

تصنيف الألدهيدات : تصنف الألدهيدات على حسب المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الفورميل إلى ثلاثة انواع هي :-

1 - ألدهيدات أليفاتية مشبعة : تكون فيها المجموعة العضوية عبارة عن هيدروكربون مشبع مثل :

CH_3-CHO
Ethanal
[Acetaldehyde]


Propanal
[Propionaldehyde]

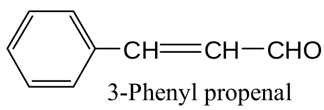

Butanal
[Butyraldehyde]

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$
Pentanal
[Valeraldehyde]

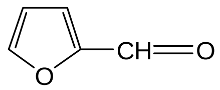
2 - ألدهيدات أليفاتية غير مشبعة : تكون المجموعة العضوية عبارة عن هيدروكربون غير مشبع .

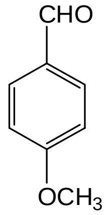
$CH_2{=}CH-CHO$
2-Propenal
[Acrolein]

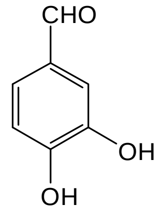
$CH_3-CH{=}CH-CHO$
2-Butenal
[Crotonaldehyde]

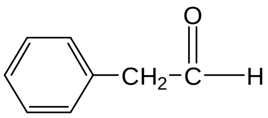

3-Phenyl propenal
[Cinnamaldehyde]

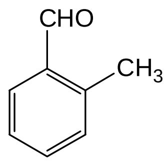
3 - ألدهيدات أروماتية : تتصل فيها مجموعة الفورميل بحلقة phenyl مثل :

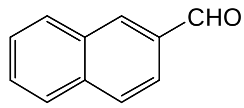

Furfural


4-Methoxy benzaldehyde
[Anisaldehyde]


3,4-Dihydroxy benzaldehyde

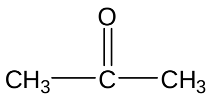

Phenyl acetaldehyde

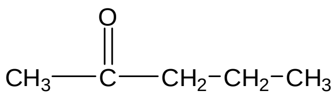

2-Methyl benzaldehyde
[o-Tolualdehyde]

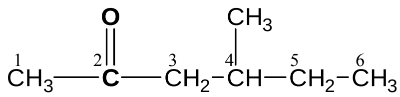

2-Naphthalene carbaldehyde
[Naphthaldehyde]

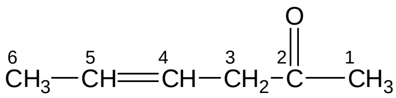
تصنيف الكيتونات : يمكن أن تصنف الكيتونات مثل تصنيف الألدهيدات إلى :-

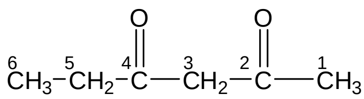
كيتونات أليفاتية مشبعة أوغير مشبعة (حلقية أو غير حلقية) أو كيتونات أروماتية
أمثلة

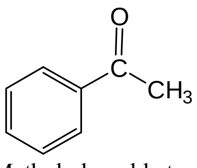

Propan**one**
[Acetone]

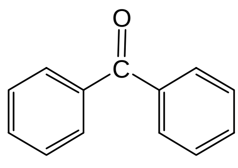

2-Pentan**one**

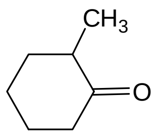

4-Methyl-**2**-hexan**one**


4-Hex<u>en</u>-2-**one**
[2-Butenyl methyl ketone]


2,4-Hexanedione


Methyl phenyl ketone
[Acetophenone]


Diphenyl ketone
[Benzophenone]


2-Methyl cyclohexanone

تحضير بعض الألدهيدات والكيتونات الهامة

1 ـ **الفورمالدهيد** Formaldehyde : هو الألدهيد الوحيد الموجود في الحالة الغازية عند درجة حرارة الغرفة ويحضر من الجلايكول (صـ167ـ) والجليسرول (صـ168ـ) بالأكسدة أو عن طريق أكسدة الميثانول .

$$CH_3-OH \xrightarrow[700\text{-}600^oC]{Ag} \underset{bp\ -21^oC}{CH_2O} + H_2$$

يطلق على المحلول المائي المحتوي على 40% من الفورمالدهيد اسم الفورمالين Formalin ويستخدم في حفظ الأطعمة وقتل الجراثيم .

2 ـ **الأسيتالدهيد** Acetaldehyde : يحضر في الصناعة بأكسدة الإيثيلين أو بأكسدة الإيثانول باستخدام عوامل مؤكسدة ضعيفة (صـ162ـ)

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[100\text{-}130^oC]{Cu\text{-}Pd} CH_3CHO$$

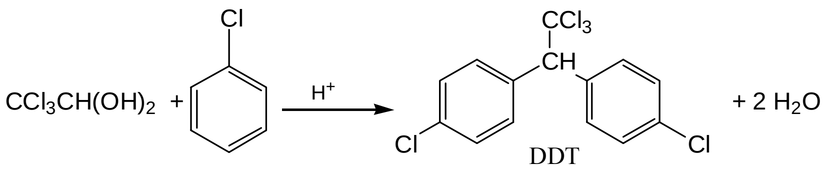
$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$$

$$CH_3CH_2-OH \xrightarrow[\Delta]{[O]} CH_3CHO$$

3 ـ **الكلورال** Chloral أو Trichloro acetaldehyde : يحضر من تفاعل الأسيتالدهيد مع الكلور ويستعمل في تحضير المبيد الحشري DDT عن طريق إماهته ثم مفاعلته مع كلورو بنزين في وسط حمضي .

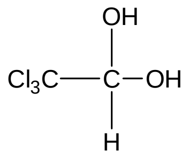
$$CH_3CHO + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3CHO$$

$$CCl_3CHO \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Chloral hydrate}}{CCl_3CH(OH)_2}$$



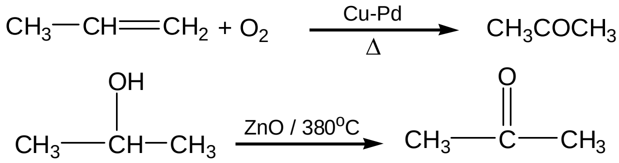
ملاحظة

- *إن مركبات Diol التوأمية تكون ثابتة فقط في المحلول المائي ما عدا التي تحتوي على مجموعات ساحبة قوية مثل Chloral hydrate الذي يستخدم كمنوم أحياناً .*



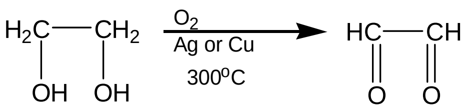
2,2,2-Trichloro ethandiol
bp 51.7°C

4 ـ **الأسيتون** Acetone : يحضر بأكسدة البروبين أو أكسدة 2-Propanol ويستعمل في إزالة الأصباغ لأنه مذيب جيد ويستعمل أيضاً كمادة أولية في الصناعة .

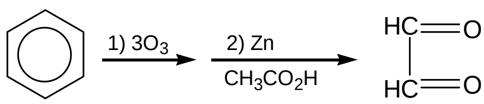


تحضير الأسيتون **من الكيومين (ص175)**.

5 ـ **تحضير الجلايوكسال** Glyoxal : يحضر بأكسدة إيثيلين جلايكول ويستخدم في الصناعة لإعطاء الحرير مقاومة ضد التقلص .



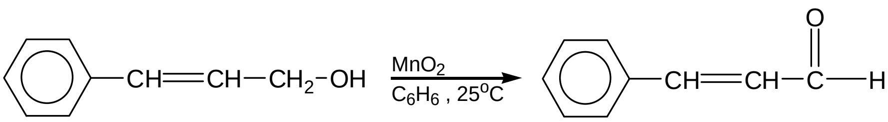
كما يحضر بتفاعل البنزين مع الأوزون فينتج Triozonide الذي يتم معالجته بـ Zn/CH_3CO_2H فيعطي الجلايوكسال :-

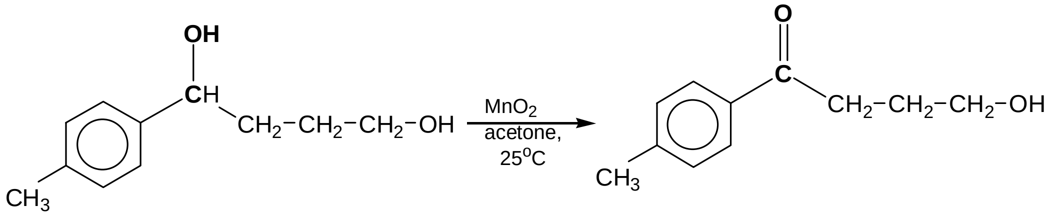


تحضير الألدهيدات والكيتونات بشكل عام

1 ـ **أكسدة الكحولات** Oxidation of alcohols

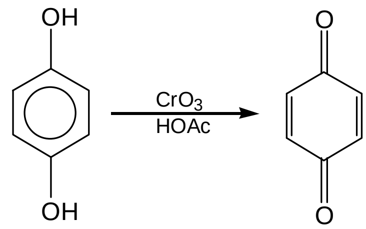
إن أكسدة الكحولات الأولية تعطي ألدهيدات وأكسدة الكحولات الثانوية تعطي كيتونات (صـ162ـ) ويستخدم MnO_2 Manganese dioxide كعامل مؤكسد انتقائي يؤكسد هيدروكسيل Benzylic and Allylic إلى مجموعة كربونيل ولا تخضع الكحولات الأولية والثانوية المشبعة لهذا التفاعل .





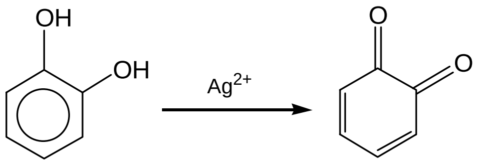
2 ـ **شطر الألكينات بالأكسدة** (صـ106ـ)
3 ـ **إماهة الألكاينات** (صـ124ـ)
4 ـ **أسيلة فريدل ـ كرافت** (صـ136ـ)
5 ـ **من هاليدات الأحماض** (صـ258ـ)
6 ـ **من الأسترات** (صـ265ـ)
7 ـ **من النيتريلات** (صـ268ـ)

8 ـ **من الفينولات** : تتأكسد الفينولات وتعطي مركبات كيتونية تعرف بـ Cyclohexa<u>diene</u>**dione** كما يتضح من المعادلات التالية :-



Hydroquinone — Quinone or p-Benzoquinone

بينما لا يحتاج كاتيكول لعامل مؤكسد قوي نظراً لفاعليته العالية .



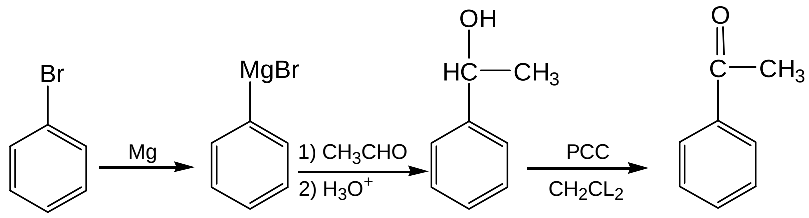
Catechol o-Quinone

1-4 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

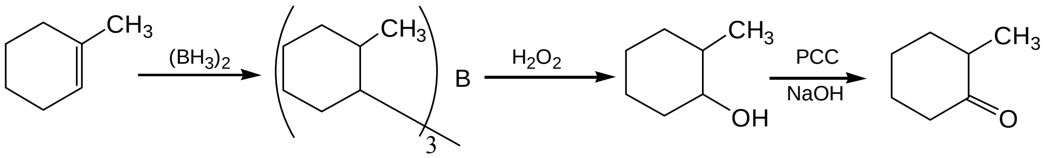
a) 1-Hexene → Pentanal

a) $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ Zn\ ,\ H_3O^+]{1)\ O_3} CH_3(CH_2)_3CHO\ +\ CH_2O$

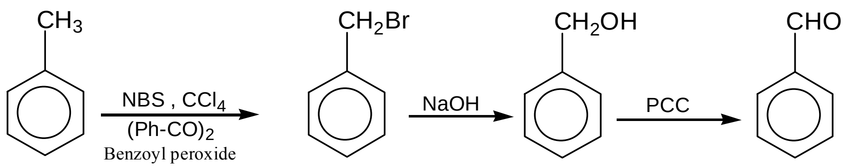
b) Bromo benzene → Acetophenone

b) 

c) 1-Methyl cyclohexene → 2-Methyl cyclohexanone

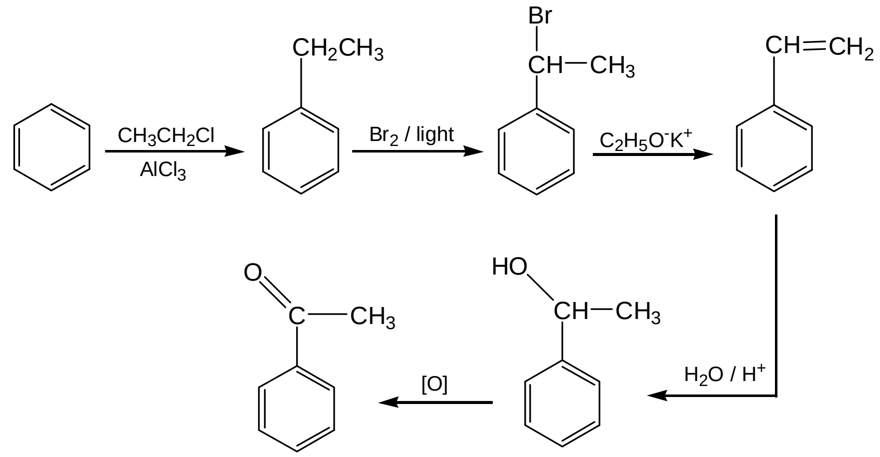


d) Toluene → Benzaldehyde



Benzyl bromide

e) Benzene → Acetophenone



الخواص الفيزيائية

1 - درجة الغليان Boiling point : إن قطبية مجموعة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكيتونات مركبات عالية القطبية وبالتالي يكون لها درجات غليان أعلى من درجات غليان الهيدروكربونات والإيثرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي ولكنها أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نظراً لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها والأمثلة التالية توضح قوة الروابط الهيدروجينية بالنسبة لقوة التجاذب القطبي من خلال قيم العزم القطبي لجزيئات مختلفة متقاربة في الوزن الجزيئي .

	CH_3-CH=CH_2	CH_3-CH=O	CH_3-CH_2-OH
bp	-47.4°C	20.8°C	78.3°C
μ	0.4D	2.7D	1.7D

	CH_3—C(CH_3)=CH_2	CH_3—C(=O)—CH_3	CH_3-CH(OH)—CH_3
bp	-6.9°C	56.5°C	82.3°C
μ	0.5D	2.7D	1.7D

2 - الذوبانية Solubility : تذوب الألدهيدات والكيتونات منخفضة الوزن الجزيئي في الماء بدرجة عالية وذلك لمقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع ذرة الهيدروجين في جزئ الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي لجزئ الألدهيد أو الكيتون .

3 ـ الحالـة الفيزيائيـة Physical state : جميـع الألدهيدات والكيتونـات سـوائل عند درجـة حـرارة الغرفـة ما عدا الفورمالدهيد .

2-4 اختر المركب الأعلى في درجة الغليان من الأزواج التالية ؟

a) Pentanal , 1-Pentanol
b) n-Pentane , Pentanal
c) Acetophenone , 2-Phenyl ethanol

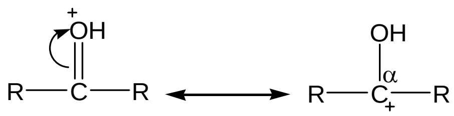
a) 1-Pentanol (لمقدرته على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته)
b) Pentanal (بسبب قطبية الجزئ)
c) 2-Phenyl ethanol

3-4 في السؤال السابق أي المركبين في كل مجموعة له ذوبانية أعلى في الماء ولماذا ؟

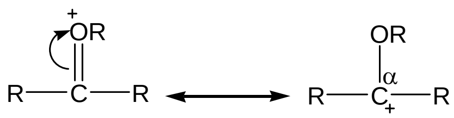
a) 1-Pentanol لمقدرته على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء أقوى من التي يكونها Pentanal
b) Pentanal (يكون رابطة هيدروجينية مع الماء)
c) Acetophenone لأن حجم المجموعة الهيدروكربونية أصغر .

التفاعلات الكيميائية

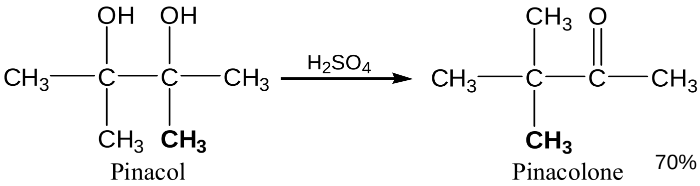
قاعديـة الألدهيـدات والكيتونـات : تتفاعـل مجموعـة الكربونيـل عنـد ذرة الأكـسجين مـع البروتـون أو مـع حوامض لويس فنحصل على α-hydroxy carbocation كما يلي :-



وإذا استبدلنا البروتون الحمضي بمجموعة ألكيل نحصل على α-Alkoxy carbocation كما يلي :-



إن الكربوكاتيونات السابقة أعلى استقراراً من الكربوكاتيون الثالثي العادي في الطور الغازي بسبب الرنين ونتيجة لذلك عند تفاعل الدايول تحت ظروف حمضية يتم نزع جزئ ماء ويحدث إعادة ترتيب للكربوكاتيون المتكون ليصبح على الصورة السابقة والمثال التالي يوضح ذلك :-



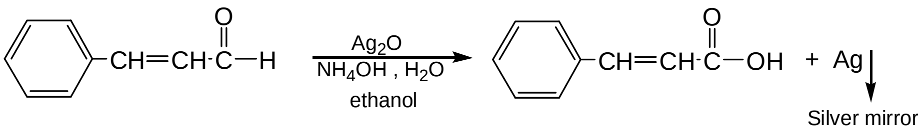
إن محاليل الألدهيدات والكيتونات أقل قاعدية من محاليل الكحولات لأن عملية برتنة الألدهيدات والكيتونات تقلل من ثباتها حيث أنها مثبتة بالرنين وهذا لا يحدث في الكحولات .

1 ـ تفاعل الأكسدة Oxidation reaction : تتأكسد الألدهيدات بسهولة وتعطي أحماض كربوكسيلية أما الكيتونات فلا تتأكسد إلا تحت ظروف خاصة لأن أكسدتها تحتاج إلى كسر رابطة C-C ومن العوامل المؤكسدة المستخدمة لأكسدة الألدهيدات : HNO_3 الساخن و $KMnO_4$ وكاشف جونز **(صـ163ـ)**

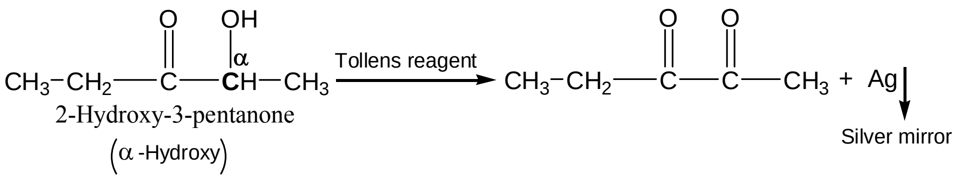
$$CH_3(CH_2)_4CHO \xrightarrow[\text{acetone , }0^{o}C]{\text{Jones' reagent}} CH_3(CH_2)_4COOH$$

85%

كاشف تولن Tollens reagent : يتكون من Silver oxide Ag_2O في محلول الأمونيا المائي aqueous ammonia و يؤكسد مجموعة الفورميل في الألدهيد من دون أن يؤثر على الرابطة الزوجية أو أي مجموعة وظيفية أخرى إن وجدت في جزئ الألدهيد حيث يختزل أيون الفضة Ag^+ إلى فلز الفضة Ag^0 فتترسب الفضة على الجدار الداخلي للأنبوبة على شكل مرآة فضية لذلك يعرف باسم اختبار المرآة الفضية Silver mirror test



لا تعطي الكيتونات نتيجة إيجابية مع اختبار تولن ماعدا كيتونات α-Hydroxy

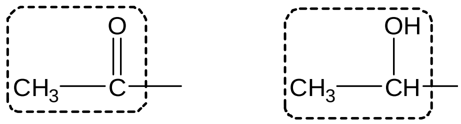


كاشف فهلنج Fehling reagent : هو عبارة عن خليط متساوي الحجوم من محلول فهلنج (I) [كبريتات النحاس $CuSO_4$] ومحلول فهلنج (II) [ترترات الصوديوم والبوتاسيوم] فعند مزج المحلولين يتكون معقد Complex من ترترات النحاسيك Cu^+ in aqueous tartrate ، ويعطي هذا الكاشف نتيجة إيجابية مع الألدهيدات صغيرة الحجم والتي تذوب في الماء حيث يتكون راسب أحمر طوبي من أكسيد النحاسوز بينما لا تتأثر الكيتونات بهذا الكاشف .

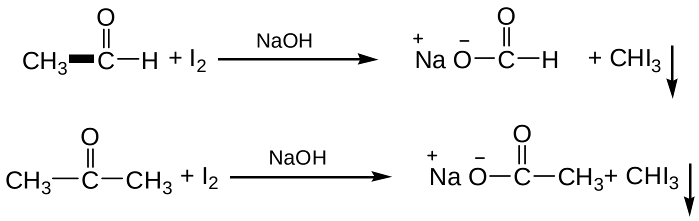
$$CH_3\text{-}CHO + Cu^{2+} \xrightarrow{NaOH} CH_3\text{—}COOH + Cu_2O\downarrow$$

كاشف بندكت Benedicts' reagent : يعطي نفس ناتج كاشف فهلنج وهو عبارة عن Cu^{2+} in aqueous sodium citrate

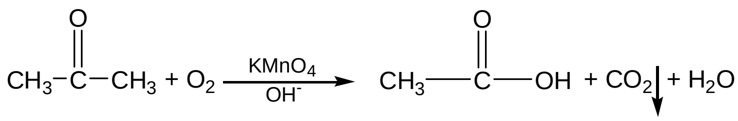
اختبار اليودوفورم Iodoform test : يتكون من اليود وهيدروكسيد الصوديوم ويتفاعل مع المركبات التي تحتوي على أحد المجموعتين التاليتين :-

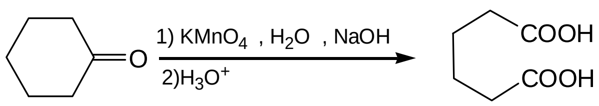


حيث يعطي راسب أصفر من اليودوفورم CHI_3



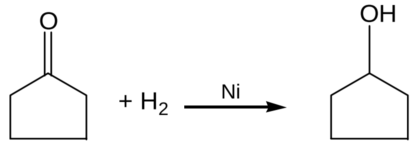
إن أكسدة الكيتونات تتطلب ظروف خاصة حيث يمكن أن تتأكسد بالعوامل المؤكسدة القوية مثل $KMnO_4$ القلوي أو حمض الكروميك أو حمض النيتريك المركز .



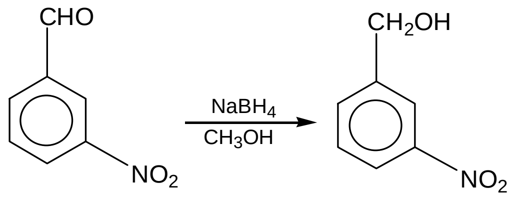


2 ـ تفاعل الاختزال Reduction reaction

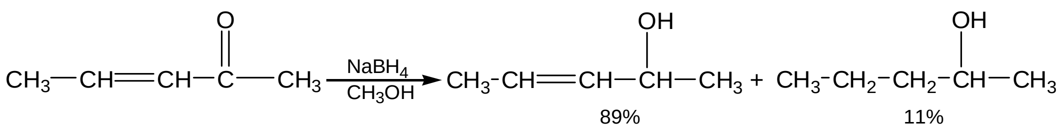
اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة هيدروكسيل : يضاف الهيدروجين إلى مجموعة الكربونيل مكوناً كحولات أولية وكحولات ثانوية وذلك باستخدام العوامل التالية في وجود الهيدروجين :-
(Ni,Pt <u>or</u> Pd) , ($LiAlH_4$) , ($NaBH_4$) لا تؤثر العوامل المختزلة ($NaBH_4$ or $LiAlH_4$) على روابط C-C المتعددة .



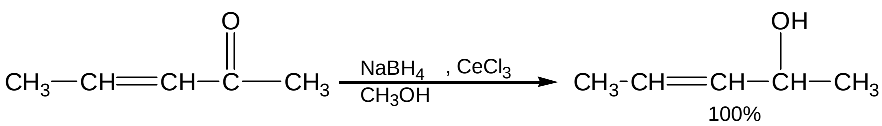
$$CH_3—CH{=}CH—CHO + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$$



يختزل هيدريد الصوديوم مجموعة الفورميل فقط ولا يختزل مجموعة النيترو .

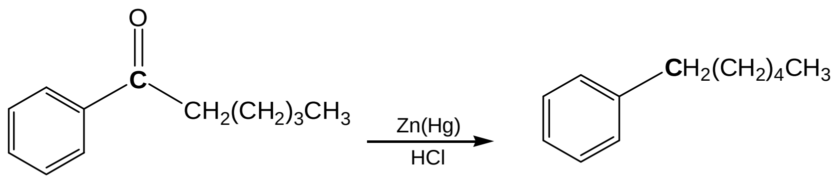


وفي وجود Cerium trichloride $CeCl_3$ فأن عملية الاختزال تكون بالكامل في مجموعة الكربونيل .

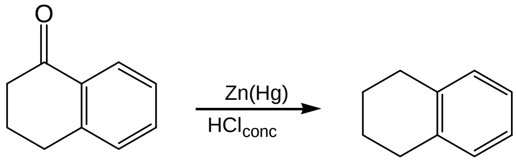


اختزال مجموعة الكربونيل إلى مجموعة مثيلين -CH_2-

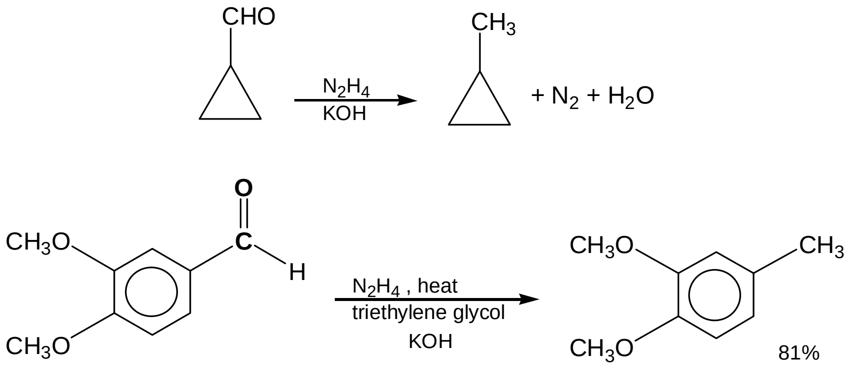
ا ـ اختزال كليمنس Clemmensen reduction : يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالقواعد لأنه يتم في وسط حمضي حيث يسخن مركب الكربونيل في وجود مملغم الخارصين Amalgamated Zinc وحمض الهيدروكلوريك HCl المركز .



n-Pentyl phenyl ketone　　　　n-Hexyl benzene



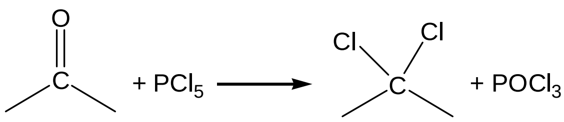
ب ـ اختزال وولف ـ كشنر Wolff-Kishner reduction : يستخدم مع المركبات التي تتأثر بالحوامض لأنه يتم في وسط قاعدي حيث يضاف Hydrazine N_2H_4 ثم القاعدة .



ملاحظة

- *إذا كان المركب يتأثر بالوسطين الحمضي والقاعدي فأن التفاعل يتم في وسط متعادل حيث يتفاعل الكربونيل مع الثيولات Thiols (وهي مركبات تحتوي على ذرة أكسجين وذرة كبريت) لتكوين مركبات تسمى ثيوكيتال وثايوأسيتال Thioketals and Thioacetals ويتم فيها تحويل الكربونيل إلى Methylene $-CH_2-$*

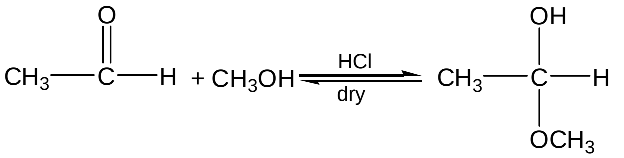
- *يمكن استبدال ذرة الأكسجين في الألدهيدات والكيتونات بذرات كلور عن طريق تفاعلها مع PCl_5 حيث تنتج مركبات Gem-dichloro*



3 ـ تفاعلات الإضافة النيوكلوفيلية Nucleophilic addition : نتيجة لاستقطاب مجموعة الكربونيل يهاجم النيوكلوفيل ذرة الكربون عمودي لأنها تقع في مستوى واحد (مجموعة مستوية) وينشئ رابطة معها فتنزاح إلكترونات الرابطة بآي نحو ذرة الأكسجين ويتغير تهجين ذرة الكربون من sp^2 إلى sp^3

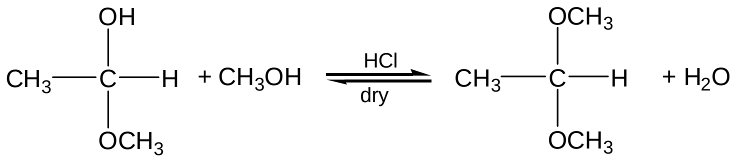
أ ـ إضافة الكحول

للألدهيدات : عند إضافة كحول إلى ألدهيد يحدث اتزان بينهما ويتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف أسيتال أو هيمي أسيتال Hemi acetal



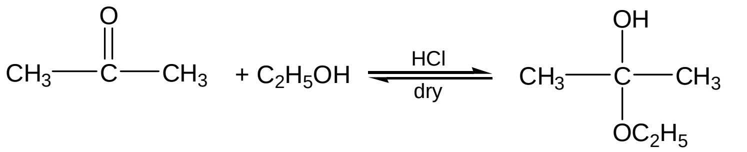
Methyl hemiacetal acetaldehyde
[1-Methoxy ethanol]

وفي وجود زيادة من الكحول وكمية قليلة من غاز الكلور الجاف يتحول نصف الأسيتال إلى أسيتال acetal الأكثر أستقراراً .

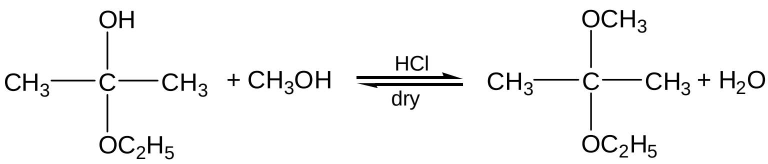


Dimethyl acetal acetaldehyde
[1,1-Dimethoxy ethane]

للكيتونات : عند إضافة الكحول إلى الكيتون يتكون ناتج غير مستقر يسمى نصف كيتال Hemi ketal ثم يتحول إلى مركب أكثر استقرارا في وجود زيادة من الكحول يسمى ketal

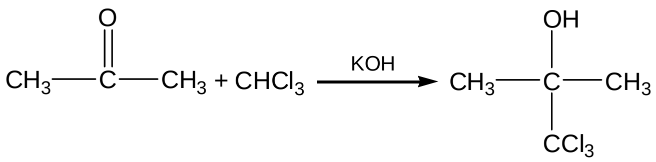


Ethyl hemiketal acetone
[2-Ethoxy-2-propanol]



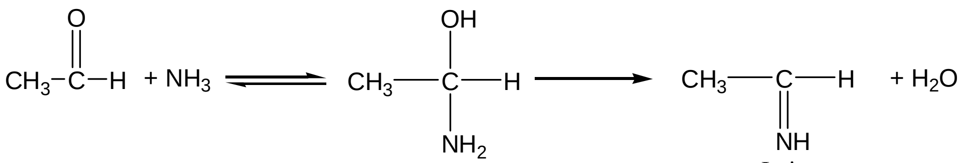
Diethyl ketal acetone
[2,2-Diethoxy propane]

ب - إضافة الكلوروفورم : يضاف $CHCl_3$ على مجموعة الكربونيل في الأسيتون في وجود هيدروكسيد الصوديوم فيتكون Chloretone الذي يستخدم كحفاز ومخدر .



mp 97°C

ج - إضافة الأمونيا Addition of ammonia : تتفاعل الألدهيدات والكيتونات مع الأمونيا وتتكون مركبات تسمى Imines وهي مركبات غير مستقرة تعرف بقواعد شيف Schiff bases وتتأثر بسرعة بالماء وتتفكك إلى مركب الكربونيل الأصلي .

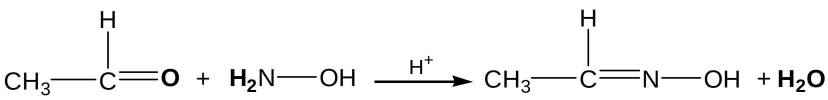


Imine

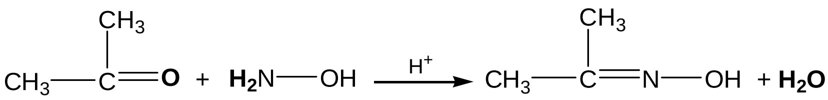
قواعد شيف

د - إضافة مشتقات الأمونيا : تتفاعل مشتقات الأمونيا مع الألدهيدات والكيتونات وتعطي نواتج بلورية ذات درجات انصهار عالية .

التفاعل مع Hydroxyl amine : تنتج مركبات تعرف باسم أوكزيمات .

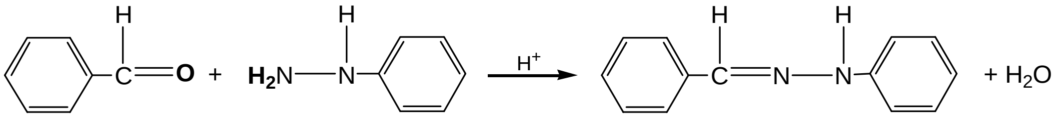


Acetald**oxime**

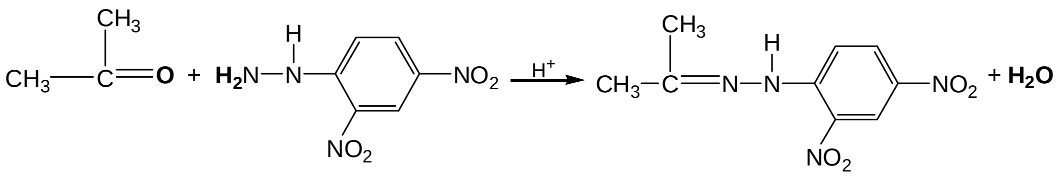


Acetone**oxime**

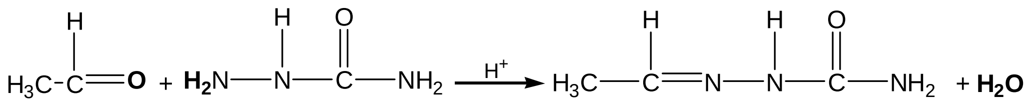
التفاعل مع Phenyl hydrazine : تتفاعل الألدهيدات والكيتونات وتنتج مركبات تسمى فينيل هيدرازون .



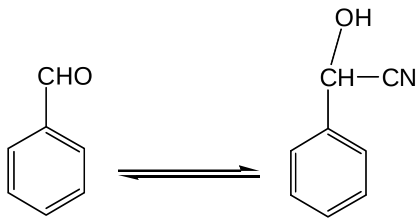
التفاعل مع 2,4-Dinitrophenyl hydrazine



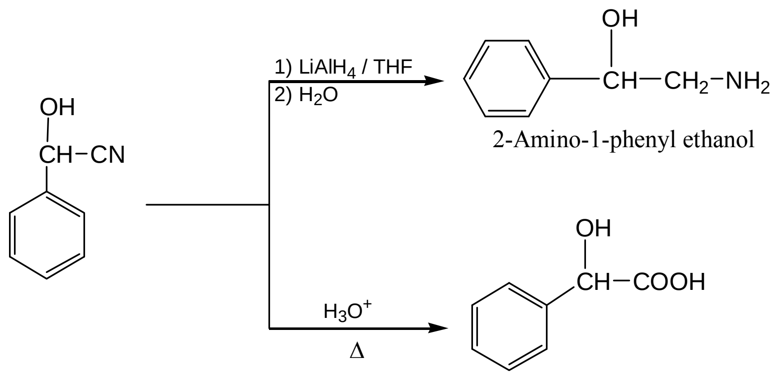
التفاعل مع Semi carbazide



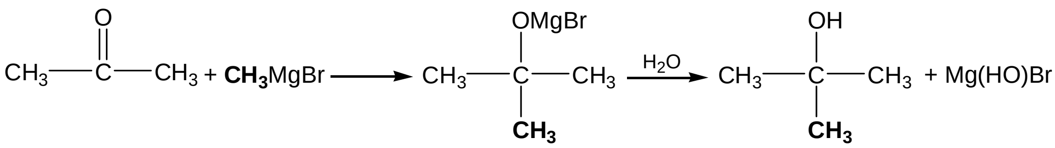
هـ - إضافة سيانيد الهيدروجين HCN : عند إضافة HCN للألدهيد أو الكيتون ينتج Cyanohydrin الذي يمكن تحويله إلى أمين أولي أو حمض كربوكسيلي كما يلي :-



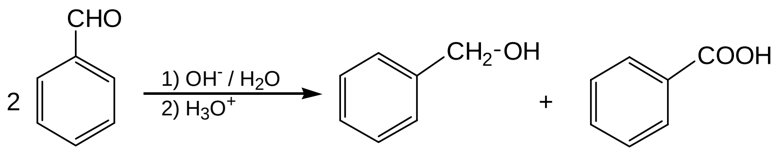
Mandelonitrile

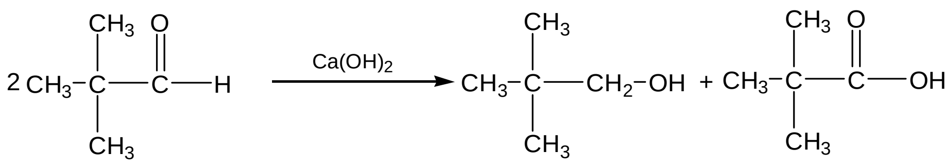


و ـ إضافة كاشف جرينار : يستخدم هذا التفاعل في تحضير الكحولات من مركبات الكربونيل .

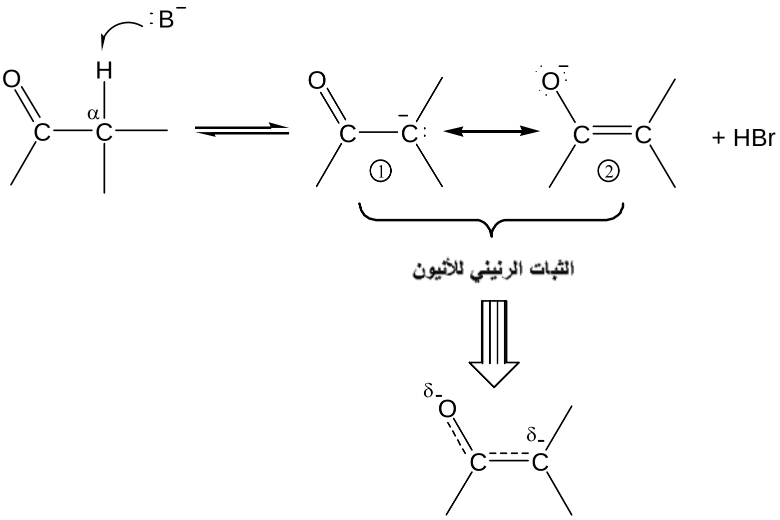


ز ـ تفاعل كانيزارو Cannizaro reaction : عند تسخين ألدهيد لا يحتوي على هيدروجين α في محلول قاعدي مركز ينتج كحول حمض كربوكسيلي وهذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل أكسدة واختزال يقوم فيه الألدهيد بدور كل من العامل المؤكسد والمختزل بحيث يختزل مول من الألدهيد مول أخر إلى كحول ويتأكسد إلى أيون كربوكسيلات كما يلي :-

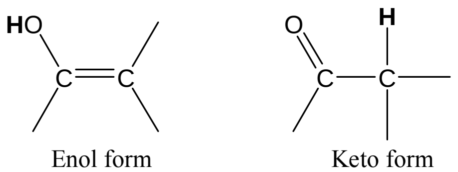




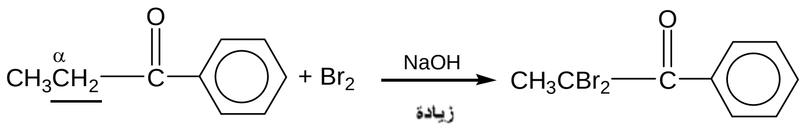
هيدروجين ألفا في الألدهيدات والكيتونات يكون أعلى حمضية من هيدروجين الإيثاين وذلك لأن مجموعة الكربونيل مجموعة ساحبة قوية للإلكترونات وكذلك الأنيون الناتج من حذف α-Proton يكون مثبت بالرنين لأن الشحنة السالبة تكون غير متمركزة في الجزئ .



يمكن لبروتون الحمض أن يضاف على ذرة الكربون المكونة لمجموعة الكربونيل وتعرف هذه العملية بـ keto form ، ويمكن أن يضاف إلى ذرة الأكسجين وتعرف بـ Enol form (صـ124ـ)



4 **- التفاعل مع الهالوجينات** : تتفاعل الهالوجينات بالاستبدال مع الألدهيدات والكيتونات التي تحتوي على هيدروجين ألفا وإذا كان تركيز الهالوجين عال فأنه يتم استبدال جميع ذرات هيدروجين ألفا كما يلي :-



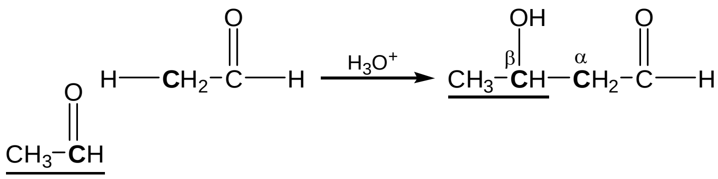
$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3\,Cl_2 \xrightarrow{\text{acetic acid}} Cl_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3\,HCl$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow{CH_3CO_2H} Cl_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CCl_3 + 3\,H_2O$$

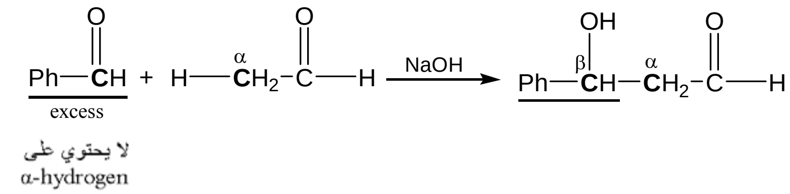
ويمكن أن يعالج الناتج بهيدروكسيد الكالسيوم فينتج الكلوروفورم وفورمات الكالسيوم .



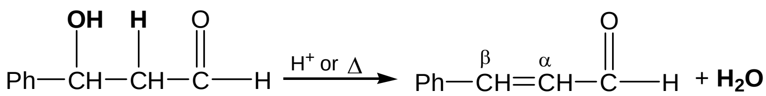
5 - تكاثف ألدول Aldol condensation : عرف هذا التكاثف أول مرة سنة 1872م عن طريق الكيميائي Charles Wurtz عندما تمكن من تحضير 3-hydroxy butanal من الأسيتالدهيد بإضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إليه .



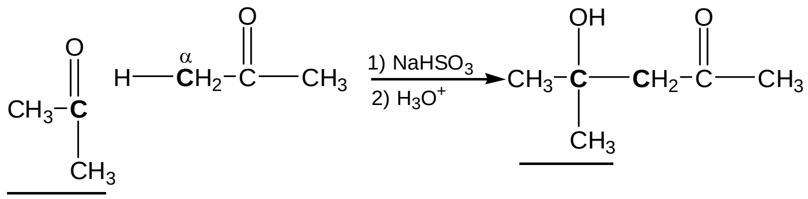
نظراً لوجود مجموعتي **ald**ehyde , alcoh**ol** في ناتج هذا التفاعل أطلق اسم Aldol على المركبات التي يشتمل تركيبها على β-Hydroxy aldehyde ويعتبر هذا التفاعل مهم في التصنيع العضوي لأنه طريقة مناسبة لربط الجزيئات الصغيرة وتكوين جزيئات أكبر تحتوي على مجموعتين وظيفيتين ، ولكي يحدث هذا التفاعل يشترط أن يحتوي أحد المركبين المتفاعلين على α-hydrogen ويمكن أن يتم هذا التفاعل في الوسط القاعدي كما يلي :-



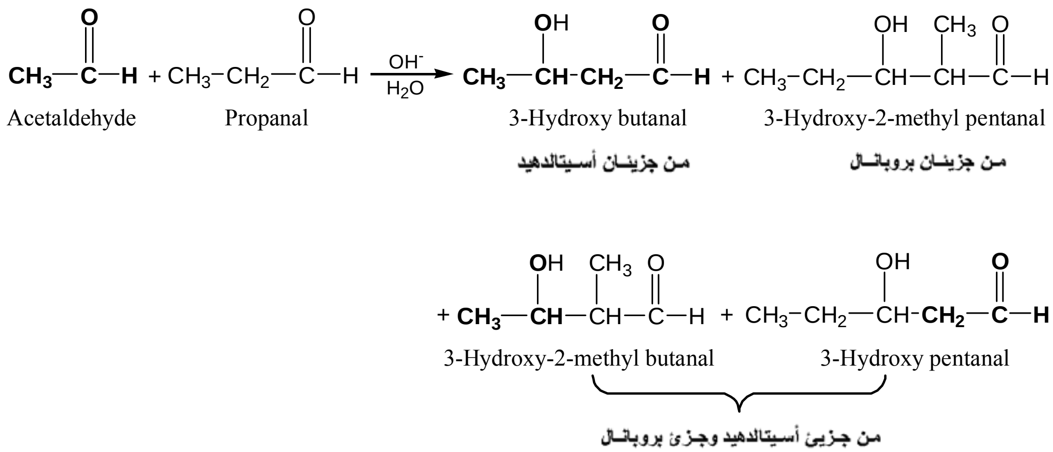
يتم نزع جزئ ماء بسهولة من الألدول لأنه يتكون ناتج أعلى ثباتاً بسبب احتوائه على رابطتين زوجيتين متعاقبتين α-β-unsaturated carbonyl



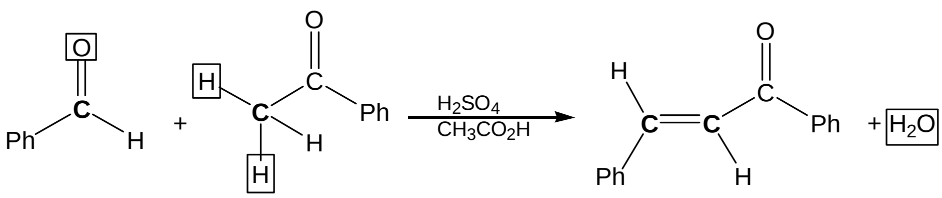
يحدث هذا التكاثف مع الكيتونات الطرفية أي من نوع Methyl ketone عند تفاعلها مع محلول مائي من Sodium bisulfate $NaHSO_3$ حيث لا تتفاعل الكيتونات الضخمة بسبب الإعاقة الفراغية لمجموعات الألكيل .



عند حدوث تفاعل ألدول بين مركبات كربونيل مختلفة ويحتوي كل منها على α-hydrogen فأن التفاعل يعرف باسم Crossed aldol reaction ويستخدم $NaOH_{aq}$ ويعطي هذا التفاعل نواتج مختلفة .



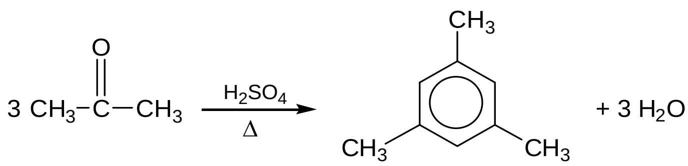
تكاثف Claisen-Schmidt : يعتبر هذا التكاثف نوع أخر من تكاثف ألدول وهو يتم بين كيتون يحتوي على α-hydrogen وألدهيد أروماتي لا يحتوي على α-hydrogen وكمثال على ذلك تكاثف الأسيتوفينون مع البنزألدهيد .



Benzalacetophenone 95%
[Chalcone]

ملاحظة

- *بعض الكيتونات تتحول إلى مركبات أروماتية عند تسخينها مع حمض الكبريتيك المركز فمثلاً تحول الأسيتون إلى Mesitylene ، حيث يعتقد أن هذا التكاثف بين جزيئات الأسيتون يحدث في الخطوة الأولى التي يتم فيها عملية Protonation لذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل .*



4-4 أي من المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم ؟

a) Acetone , b) Acetophenone , c) Pentanal , d) 2-Pentanone , e) 3-Pentanone

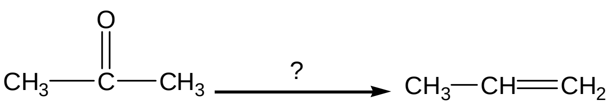
المركبات التي تعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم هي a , b , d

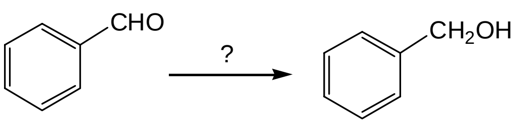
5-4 كيف تمييز بين المركبات في الأزواج التالية بتفاعل كيميائي ؟

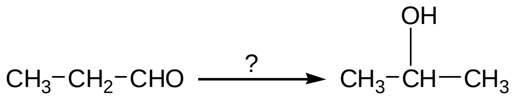
a) Benzaldehyde , Benzyl alcohol
b) 2-Hexanone , 3-Hexanone
c) 2-Butanone , 2-Butanol
d) Benzladehyde , Cyclohexanone

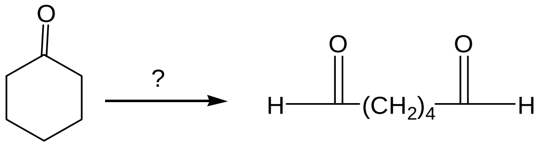
a) عن طريق اختبار تولن .
b) عن طريق اختبار اليودوفورم .
c) عن طريق تفاعل الأكسدة .
d) عن طريق تفاعل الأكسدة .

6-4 ما هي الكواشف المستخدمة لإجراء التحويلات التالية ؟

a) 

b) 

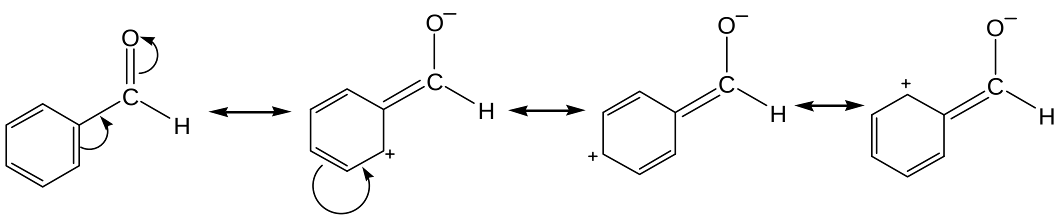
c) 

d) 

a) $LiAlH_4$, H_2SO_4 , heat , b) $LiAlH_4$
c) $LiAlH_4$, H_2SO_4 , heat , H_2O , H^+ , d) $LiAlH_4$, H_2SO_4 , heat , O_3,Zn

7-4 لماذا الألدهيدات الأروماتية مثل البنزالدهيد تكون غير فعالة تجاه التفاعلات النيوكلوفيلية مقارنة بالألدهيدات الأليفاتية ؟

وذلك لأن ذرة كربون مجموعة الكربونيل في البنزالدهيد تكون غير إلكتروفيلية وذلك بسبب الرنين حيث تكون الشحنة الموجبة مركزة على موقعي أورثو وبارا .



8-4 لماذا تكون فاعلية الألدهيدات أعلى من فاعلية الكيتونات تجاه التفاعلات النيوكلوفيلية ؟

وذلك بسبب عدم استقرار الشحنة الموجبة في الألدهيدات لأنها تحتوي على مجموعة ألكيل واحدة فقط أما الكيتونات فتحتوي على مجموعتي ألكيل فيكون هناك استقرار للشحنة الموجبة لذلك تصبح أقل فاعلية . بالإضافة إلى الإعاقة الحجمية .



أسئلة

9-4 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

a) 1,3-Diphenyl-2-propen-1-one , [Benzal acetophenone]
b) 3-tert-Butyl cyclohexane carbaldehyde
c) 2-(1-Chloro ethyl)-5-methyl heptanal
d) 2,6-Dimethyl-2,5-heptadiene-4-one
e) 3-Penten-2-one , [Mesityl oxide]
f) 3,5,5-Trimethyl cyclohex-2-en-1-one , [Isophorone]
g) Phenyl n-Propyl ketone , [Butyrophenone]
h) o-Hydroxy benzene carbaldehyde , [Salicylaldehyde]
i) Butane-2,3-dione [Biacetyl]

10-4 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

a) 1-Pentanol → Pentanal
b) 3-Hexyne → 3-Hexanone
c) Benzene → m-Bromo acetophenone

11-4 اكتب معادلات تفاعل p-Bromo acetophenone مع الكواشف التالية ؟

a) NaOH / I_2 , b) $LiAlH_4$ / ether , c) $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4

12-4 اكتب معادلات تفاعل Butanal مع الكواشف التالية ؟

a) $Ag(NH_3)_2^+$, b) $LiAlH_4$ / ether , c) CH_3MgI / hydrolysis ,
d) Phenylhydrazene

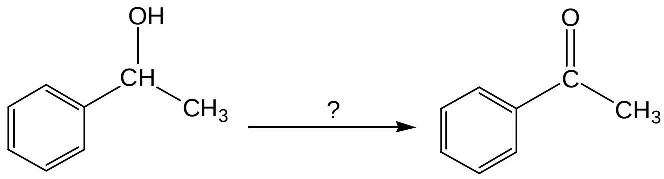
13-4 كيف تميز باختبار كيميائي بين المركبات في الأزواج التالية ؟

a) Hexanal , 2-Hexanone
b) 1-Phenyl ethanol , 2-Phenyl ethanol
c) Pentanal , Diethyl ether

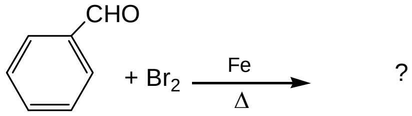
14-4 أي من المركبات التالية يعطي نتيجة إيجابية مع اختبار اليودوفورم ؟

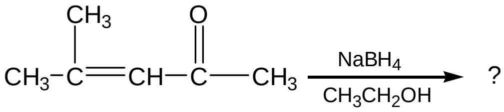
a) 1-Phenyl ethanol , b) 2-Phenyl ethanol , c) 2-Butanol ,
d) 3-Pentanol

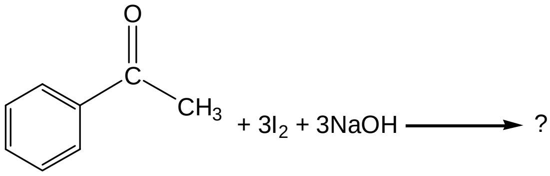
15-4 **أكمل النواقص في المعادلات الآتية ؟**

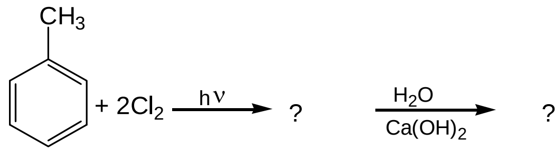
a) 

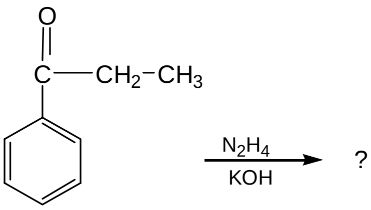
b) 

c) 

d) 

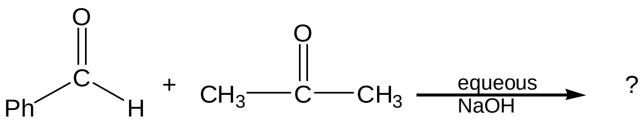
e) 

f) 

g) 

h) ? $+ 3Cl_2 \longrightarrow CH_3COCCl_3 + 3\,HCl$

$\xrightarrow{Ca(OH)_2}$? $+ (CH_3COO)_2Ca$

i) 

j) ? $+ O_2 \xrightarrow[370^oC]{Cu_2O} CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$

Acrolein

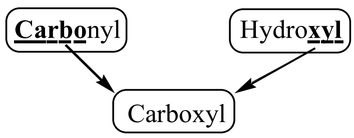
الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acids

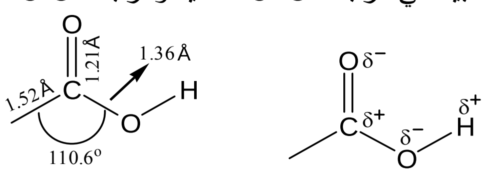
تتميز هذه المركبات باحتوائها على مجموعة الكربوكسيل وإن لها الخواص العامة للحوامض .

مجموعة الكربوكسيل Carboxylic group

هي عبارة عن مجموعتي الهيدروكسيل والكربونيل مرتبطين معاً وقد اشتق اسم كربوكسيل من المقطع الأول لكلمة كربونيل والمقطع الأخير من كلمة هيدروكسيل كما يلي :-



ترتبط ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل بمجموعة الهيدروكسيل بتهجين sp^2 ويوجد في مجموعة الكربوكسيل ثلاث روابط قطبية هي الرابطة C=O الثنائية والرابطة C-O الأحادية والرابطة O-H



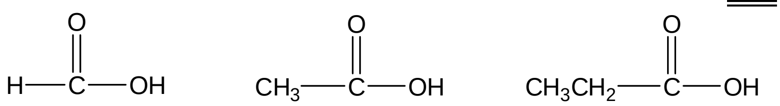
التسمية

اولاً / التسمية النظامية Systematic nomenclature

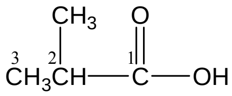
يشتق اسم الحمض الكربوكسيلي باستبدال الحرف e من اسم الهيدروكربون المقابل بالمقطع oic ثم تتبع بكلمة acid وتستخدم الأرقام لتحديد مواقع المستبدلات إن وجدت حيث يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في مجموعة الكربوكسيل .

عند ارتباط مجموعة الكربوكسيل بمركب حلقي فأنها تسمى بطريقة مشابهة لتسمية الألدهيدات حيث يسمى المركب الحلقي ثم يتبع بكلمة Carboxylic acid

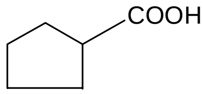
أمثلة



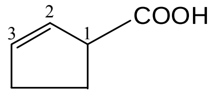
Methan~~e~~ + oic acid = Methan**oic acid** | Ethanoic acid | Propanoic acid



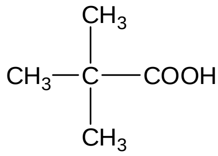
2-Methyl propanoic acid



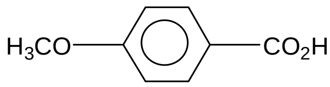
Cyclopentane carboxylic acid



2-Cyclopentene carboxylic acid



2,2-Dimethyl propanoic acid
[Pivalic acid]



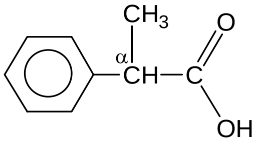
p-Methoxy benzene carboxylic acid
[p-Anisic acid]

ثانياً / التسمية الشائعة Common nomenclature

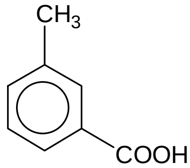
إن لكثير من الأحماض الكربوكسيلية أسماء شائعة تدل على المصدر الطبيعي لها فمثلاً حمض Methanoic يعرف باسم Formic acid المشتق من كلمة لاتينية تعني النمل لأنه كان يحضر بتقطير نوع من أنواع النمل وحمض Ethanoic يعرف باسم Acetic acid ومشتق من كلمة لاتينية تعني الخل حيث كان يحضر من الخل وهكذا وتستخدم الأحرف α , β , γ في تحديد مواقع المستبدلات والجدول التالي يوضح الأسماء الشائعة لبعض الأحماض ومصادرها الطبيعية والكلمة اللاتينية المشتقة منها .

structure	**Common name**	**derivation of name**
HCO_2H	Formic acid	Formica → تعني النمل
CH_3CO_2H	Acetic acid	Acetum → تعني الخل
$CH_3CH_2CO_2H$	Propionic acid	(Gr) . Proto → تعني الدهن
$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	Butyric acid	Butyrum → تعني الزبدة
$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	Valeric acid	Valere → تعني زهرة الناردين
$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	Caproic acid	Caper → تعني الماعز

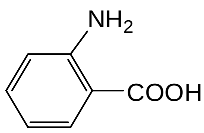
وتسمى الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية كمشتقات لحمض البنزويك كما يلي :-



2-Phenyl propanoic acid
[α-Phenyl propionic acid]
or Hydratropic acid



m-Methyl benzoic acid
[m-Toluic acid]



2-Amino benzene carboxylic acid
[o-Amino benzoic acid]
[Anthranilic acid]

التصنيف Classification

تصنف الأحماض الكربوكسيلية على عدة أسس هي :-

1 - تصنيف يعتمد على عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة في جزيئاتها إلى :

أ- **أحماض أحادية الكربوكسيل** Monocarboxylic acid : وهي التي تحتوي على مجموعة كربوكسيل واحدة وتعرف بالأحماض أحادية القاعدية .

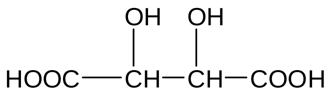
ب- **أحماض ثنائية الكربوكسيل** Dicarboxylic acid : تحتوي على مجموعتين كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثنائية القاعدية .

ت- **أحماض ثلاثية الكربوكسيل** Tricarboxylic acid : تحتوي على ثلاث مجموعات كربوكسيل وتعرف بالأحماض ثلاثية القاعدية .

أمثلة

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

Pentanoic acid
[Valeric acid]



2,3-Dihydroxy butanedioic acid
[Tartaric acid]

$HOOC-COOH$

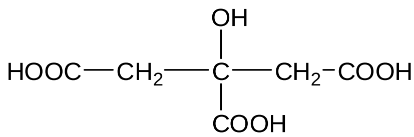
Ethane**di**oic acid
[Oxalic acid]

$HOOC-CH_2-COOH$

Malonic acid

$HOOC\cdot(CH_2)_2\cdot COOH$

Succinic acid



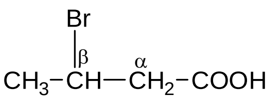
Citric acid

2 - تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الكربوكسيل :

أ- أحماض كربوكسيلية أليفاتية (مشبعة و غير مشبعة)

ب- أحماض كربوكسيلية أروماتية .

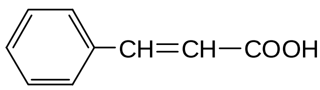
أمثلة



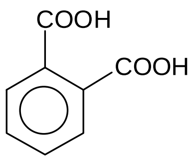
3-Bromo butanoic acid
[β-Bromo butyric acid]

$HOOC-CH=CH-COOH$

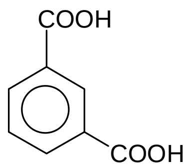
Maleic acid



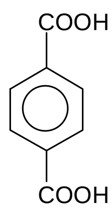
3-Phenyl propenoic acid
[Cinnamic acid]



Phthalic acid



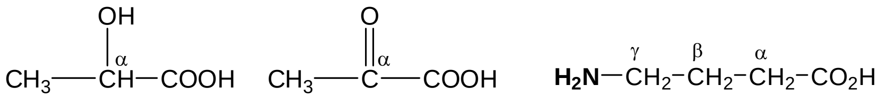
Isophthalic acid



Terephthalic acid
[Benzene-1,4-dicarboxylic acid]

3 ـ تصنيف يعتمد على المجموعات الوظيفية الأخرى الموجودة في جزيئاتها : أحماض كربوكسيلية أمينية تحتوي على مجموعة أمين ، أحماض كربوكسيلية كيتونية تحتوي على مجموعة كيتون وهكذا .

أمثلة



α-Lactic acid   α- Pyruvic acid   γ- Amino butyric acid

ملاحظة

- *تعرف الأحماض الكربوكسيلية ذات السلسلة الهيدروكربونية الطويلة بالأحماض الدهنية وذلك لأن مصدرها الدهون والزيوت .*

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ — Palmitic acid

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ — Stearic acid

$CH_3-(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$ — Oleic acid

تحضير بعض أهم الأحماض الكربوكسيلية

1 ـ تحضير حمض الفورميك Methanoic acid

الطريقة القديمة : تقطير النمل الأحمر بعد معالجته ببخار الماء .

الطريقة الحديثة : يحضر في المعمل بتقطير حمض الأكساليك مع الجلسرين .

$$HOOC-COOH \xrightarrow{\Delta} H-COOH + CO_2$$

ويحضر في الصناعة عن طريق تفاعل هيدروكسيد الصوديوم مع غاز أول أكسيد الكربون ومعالجة الملح الناتج بحمض الكبريتيك أو عن طريق الإماهة المحفزة Catalytic hydration لغاز أول أكسيد الكربون ويستخدم حمض الفورميك في حفظ اللحوم وحماية الجلود من التفسخ .

$$CO + NaOH \longrightarrow HCOO^- Na^+$$

$$2HCOO^- Na^+ + H_2SO_4 \longrightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4$$

2 ـ تحضير حمض الخليك Ethanoic acid

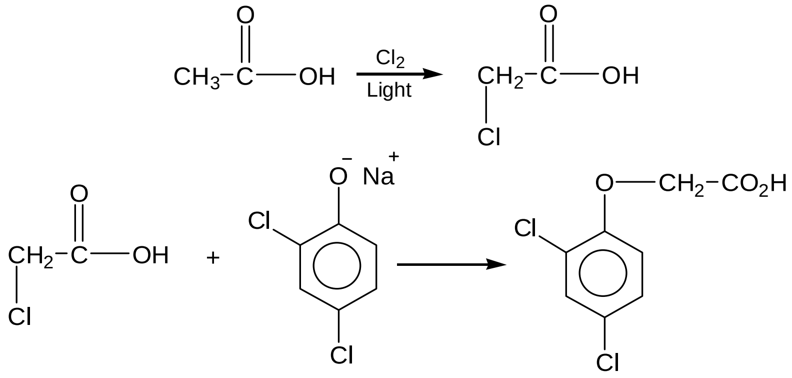
الطرق القديمة :

أ- التقطير الإتلافي للخشب .

ب- الأكسدة الجرثومية للسوائل الكحولية : تخمر السوائل الكحولية في وفرة من الهواء وبفعل الخميرة الهوائية يتأكسد الإيثانول إلى حمض الخليك .

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

الطريقة الحديثة : عن طريق إماهة الأستلين إلى أسيتالدهيد ثم أكسدتها إلى حمض الخليك ويستعمل كمذيب عضوي للمواد المراد أكسدتها لأنه لا يتأثر بالعوامل المؤكسدة ويستخدم في صناعة مبيد الأعشاب Herbicide 2,4-D



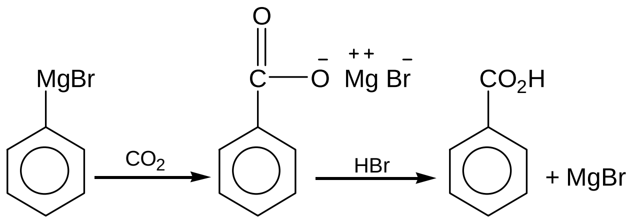
2,4-Dichloro phenoxy acetic acid
[2,4-D]

ملاحظة

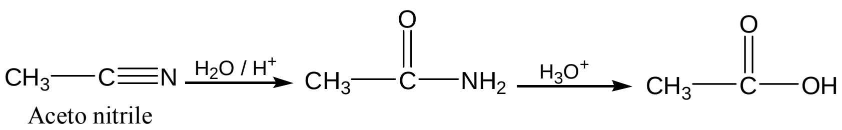
- *يطلق على حمض الخليك ذو التركيز 100% اسم حمض الخليك الثلجي Glacial acetic acid لأنه يتجمد عند درجات الحرارة المنخفضة على شكل بلورات عديمة اللون تشبه الثلج .*

تحضير الأحماض الكربوكسيلية بشكل عام

1 ـ أكسدة الكحولات الأولية (**صـ162ـ**)
2 ـ شطر الألكينات بالأكسدة (**صـ106ـ**)
3 ـ أكسدة ألكيل بنزين (**صـ141ـ**)
4 ـ كربنة متفاعلات جريناز Carbonation of Grignard reagent

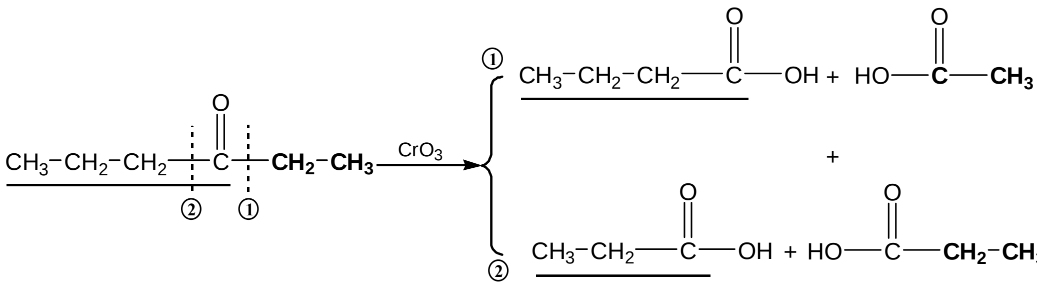


5 ـ **إماهة النيتريلات** Hydrolysis of nitriles

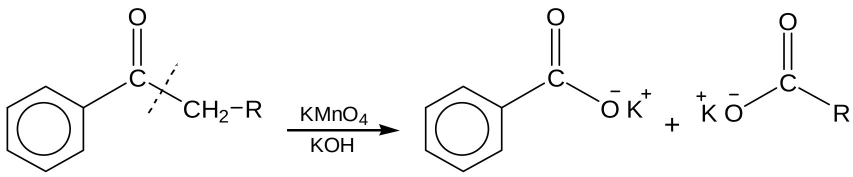


6 ـ **من كلوريدات الأحماض (صـ256ـ)**

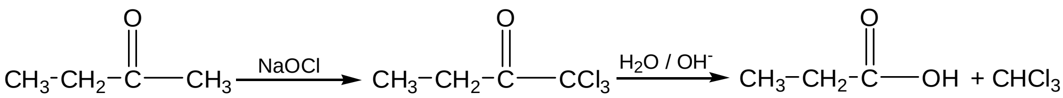
7 ـ **من الكيتونات** : إن أكسدة الكيتونات البسيطة تعتبر عملية صعبة جداً حيث يتأكسد الأسيتون ببطء شديد عند تفاعله مع $KMnO_4$ أو بوجود H_2CrO_4 على الساخن ولكن بالنسبة للسلاسل الطويلة غير المتماثلة تكون عملية الأكسدة قوية وجيدة وتعطي خليط من الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :-



أما الكيتونات الأروماتية من نوع alkyl aryl ketone والتي تحتوي على α-hydrogen تتأكسد بحيث تنشطر الرابطة بين مجموعة الألكيل والكربونيل وتنتج أحماض كربوكسيلية .



كما يمكن الحصول على الأحماض الكربوكسيلية من إماهة ناتج تفاعل الكيتونات مع Hypochlorites ويستخدم هذا التفاعل في الحصول على الكلورفورم .



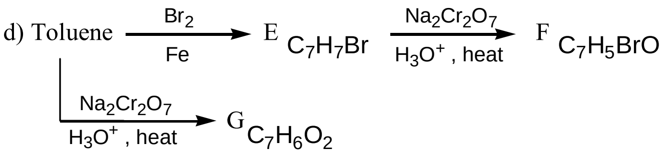
<u>1-5</u> **تعرف على المركبات في التفاعلات التالية ؟**

a) 4-Pentenoic acid + $H_2 \xrightarrow{Pt}$ A

$\xrightarrow[0\text{-}10^oC]{KMnO_4 / OH^-}$ B

b) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C({=}O){-}CO_2H \xrightarrow{NaBH_4}$ C

c) 5-Chloro-1-pentene $\xrightarrow[Et_2O]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_3O^+}$ D

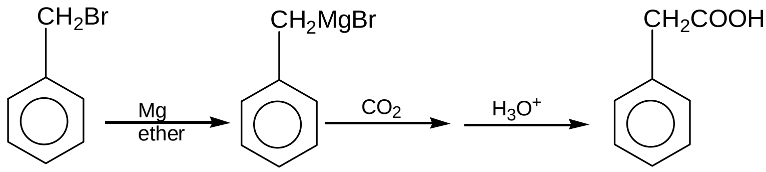


a) A = Pentanoic acid , B = 4,5-Dihydroxy pentanoic acid

b) C = 2-Hydroxy-5-hexenoic acid , c) D = 5-Hexenoic acid

d) E = o,p-Bromo toluene , F = o,p-Bromo benzoic acid , G = Benzoic acid

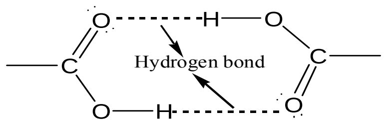
2-5 **كيف تحصل على Phenyl acetic acid من Benzyl bromide ؟**



الخواص الفيزيائية

1 - الحالة الفيزيائية Physical state : الأحماض التي تحتوي على ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون تكون سوائل خفيفة والتي تتكون من خمس إلى تسع ذرات كربون عبارة عن سوائل ثقيلة والأحماض التي تتكون من عشر ذرات كربون فأكثر تكون في الحالة الصلبة .

2 - درجة الغليان : بسبب القطبية العالية لجزيئات الأحماض الكربوكسيلية ومقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها تكون ذات درجات غليان عالية جداً حيث تكون جزئ يعرف بالجزئ المضاعف dimer وهو عبارة عن ترابط جزيئين من جزيئات الأحماض الكربوكسيلية برابطة هيدروجينية فتصبح كأنها جزئ واحد .

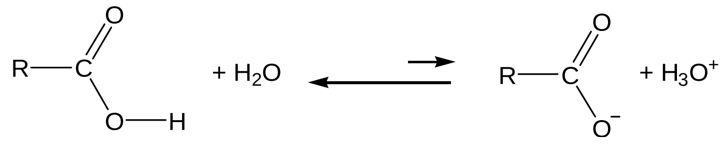


Carboxylic acid dimer

3 - الذوبانية Solubility : الأحماض الكربوكسيلية الأربع الأولى تذوب بأي كمية في الماء بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية مع الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي إلى أن تصبح عديمة الذوبان في الماء .

الخواص الكيميائية

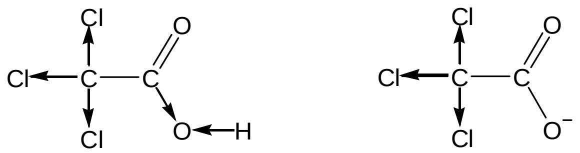
1 - الحمضية Acidity : تصنف الأحماض الكربوكسيلية كأحماض ضعيفة بسبب تأينها الضعيف في الماء



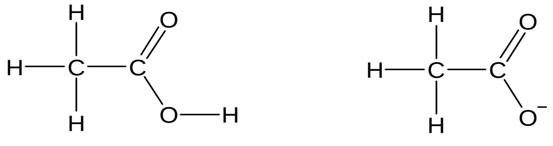
تزداد قوة الحمضية بوجود المجاميع الساحبة للإلكترونات لأنها تعمل على زيادة استقرار الأنيون حيث تقلل من تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل مما يجعل ذرة الأكسجين تسحب إلكترونات الرابطة O-H نحوها لتعويض النقص الإلكتروني فيسهل فقد البروتون بينما تقل الحمضية بوجود المجاميع الدافعة للإلكترونات حيث تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين في مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة تجاذبها مع ذرة الهيدروجين .

يوضح الجدول التالي تأثير المجموعات الساحبة والدافعة على الحمضية وذلك من خلال قيم K_a :-

Structure	**K_a**
Cl_3CCOOH	0.23
$Cl_2CHCOOH$	3.3×10^{-2}
$HCOOH$	1.7×10^{-4}
CH_3COOH	1.7×10^{-5}
CH_3CH_2COOH	1.3×10^{-5}
C_6H_5COOH	6.4×10^{-5}



Strong electron withdrawing   Stabilization of anion



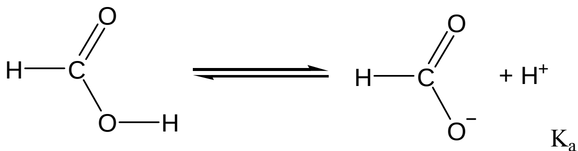
Weak electronic release   Small stabilization of anion

إن حمضية الأحماض الكربوكسيلية أقوى من حمضية الكحولات وأضعف بكثير من حمضية الحوامض غير العضوية .

	HCl	HCOOH	CH_3OH
pK_a	= -7	4.75	15.2

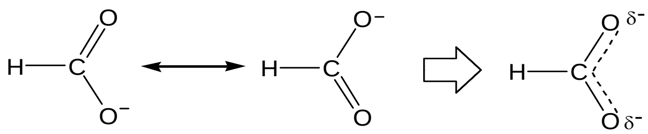
إن الحمضية الأعلى لحمض الفورميك من الميثانول تعود إلى اتزان الأنيون الناتج كما يلي :-

1 - اتزان أيون الفورمات مع حمض الفورميك

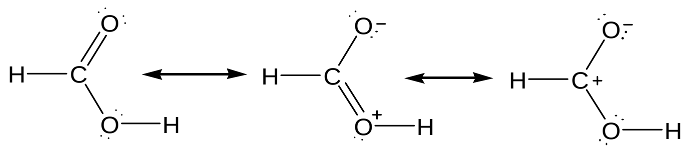


$K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

أنيون الفورمات أكثر ثباتاً من جزئ الفورميك وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة على ذرتي الأكسجين بفعل الرنين وهذا لا يحدث في جزئ الفورميك وبالتالي يكون أيون الفورمات هو السائد .



Formate ion



Formic acid

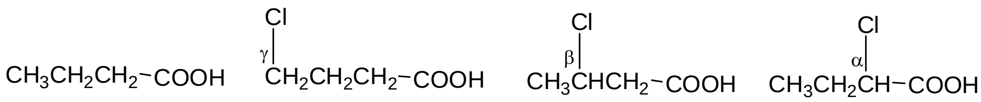
2 - اتزان أيون الميثوكسيد مع جزئ الميثانول

لا يوجد في هذا الجزئ أو الأيون الناتج رنين وتكون الشحنة السالبة مركزة على ذرة الأكسجين وبالتالي يكون الميثانول هو السائد .

$$CH_3-O-H \rightleftharpoons CH_3-O^- + H^+$$

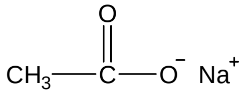
ملاحظة

- *تزداد الحمضية كلما اقتربت المجاميع الساحبة من مجموعة الكربوكسيل .*



pK_a =	4.82	4.52	4.05	2.86

- *عندما يفقد الحمض الكربوكسيلي البروتون يسمى الناتج عن طريق استبدال المقطع ic acid من اسم الحمض بالمقطع ate ثم يكتب اسم المجموعة التي حلت محل الهيدروجين .*



Acet~~ic~~ ac~~i~~d + **ate**

Sodium acet**ate**

<u>3-5</u> **رتب المركبات التالية على حسب الزيادة في الخاصية الحمضية ؟**

$ClCH_2COOH$, $Cl_2CHCOOH$, CH_3CO_2H , Cl_3CCO_2H

$CH_3CO_2H < ClCH_2CO_2H < Cl_2CHCO_2H < Cl_3CCO_2H$

2 - تفاعل تكوين الأملاح Salt formation : تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية بسهولة مع المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم وبيكربونات وكربونات الصوديوم وتكون أملاح صوديوم ذائبة في الماء .

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- Na^+ + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COO^- Na^+ + CO_2\uparrow + H_2O$$

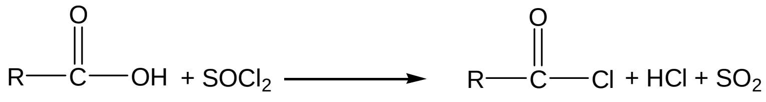
يستخدم هذا التفاعل في التمييز بين الأحماض الكربوكسيلية التي لا تذوب في الماء وبين الكحولات والفينولات التي لا تذوب في الماء أيضاً وذلك لأن الفينولات لا تتفاعل مع بيكربونات الصوديوم (ماعدا Nitrophenol) والكحولات التي لاتذوب في الماء لا تتفاعل مع المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم .

3 ـ تفاعلات الاستبدال Substitution reactions

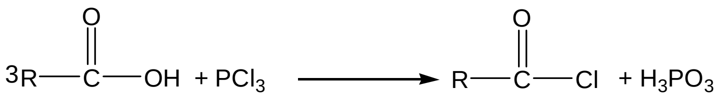
أ ـ استبدال مجموعة الهيدروكسيل من مجموعة الكربوكسيل

تكوين كلوريدات الحمض

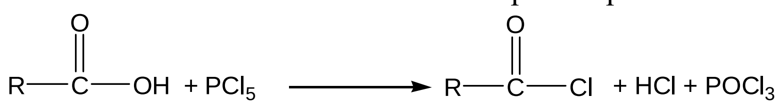
التفاعل مع $SOCl_2$ Thionyl chloride



التفاعل مع PCl_3 Phosphorus trichloride



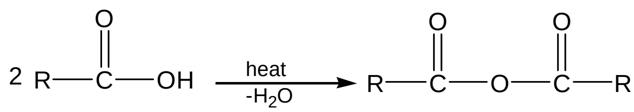
التفاعل مع PCl_5 Phosphorus pentachloride

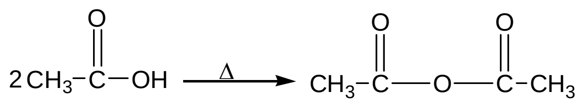


Phosphphrus oxochloride

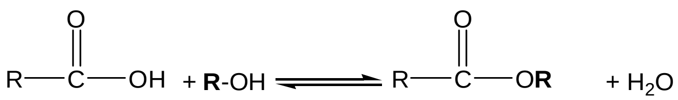
تكوين انهيدريدات الحمض

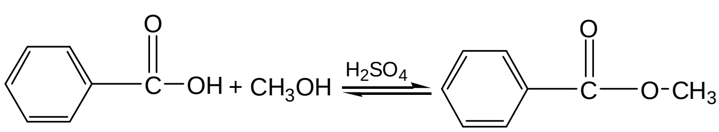
نزع الماء من الأحماض الكربوكسيلية Dehydration of carboxylic acids





التفاعل مع الكحولات : وينتج عنه إسترات

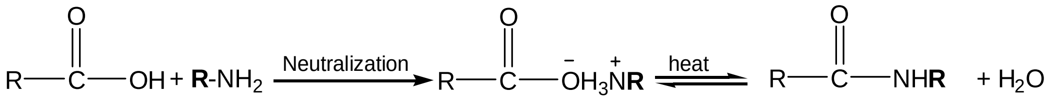




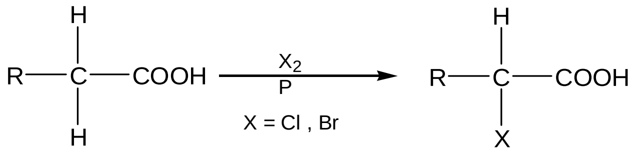
وهذا التفاعل عكسي لذا يجب إضافة مادة نازعة للماء مثل حمض الكبريتيك المركز أو سحب الإستر المتكون من وعاء التفاعل أو عن طريق زيادة تركيز إحدى المتفاعلات .

تكوين الأميدات

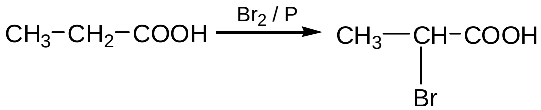
التفاعل مع الأمونيا أو الأمينات Reaction with Ammonia or Amines

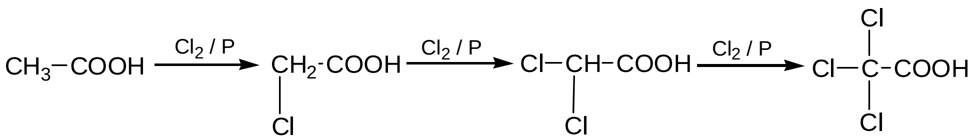


ب ـ تفاعل استبدال هيدروجين ألفا : ويعرف بتفاعل Hell – Volhard – Zelinski أو يكتب مختصراً HVZ reaction وهو تفاعل استبدال هيدروجين ألفا بالهالوجين حيث يتفاعل الهالوجين مع الحمض الكربوكسيلي في وجود الفوسفور الأحمر كحفاز أو PBr_3 وهو الحفاز الفعلي لأن الفوسفور يتفاعل مع Br_2 ويعطي PBr_3

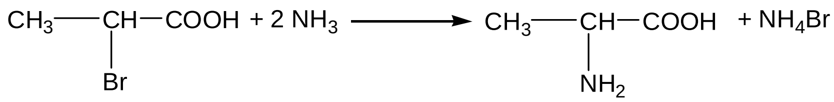


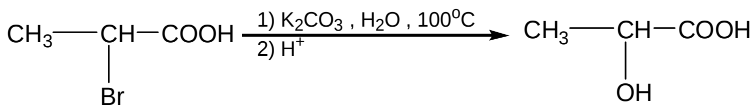
α-Halo acid





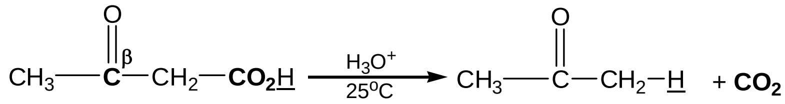
تعتبر هذه الأحماض ذات أهمية صناعية كبيرة حيث يمكن تحويلها إلى مجموعات وظيفية أخرى .





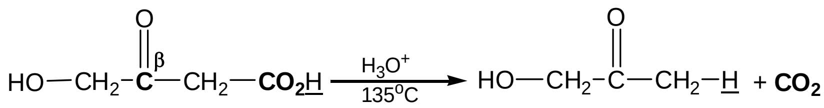
4 - تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل Decarboxylation : يعتبر هذا التفاعل محدود لأنه يتم في الحالات التالية فقط :-

i. الأحماض التي تحتوي على مجموعة كيتونية في موقع بيتا β-Keto acids تتفاعل في محلول حمضي عند درجة حرارة الغرفة .



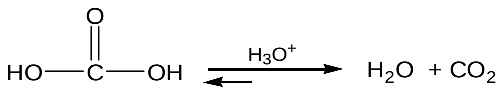
Acetone

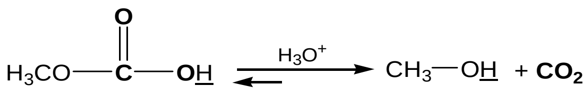
ii. حمض مالونيك ومشتقاته Malonic acid and derivatives : يتم نزع مجموعة الكربوكسيل بتسخينه في محلول حمضي .



Propanoic acid

iii. حمض الكربونيك ومشتقاته Carbonic acid and derivatives : يتحلل تلقائياً في محلول مائي إلى ثاني أكسيد الكربون وماء لأنه غير ثابت .





Methyl carbonate

لا يحدث هذا التفاعل في الوسط القاعدي بسبب وجود مجموعة كربونيل في موقع بيتا فتتحول إلى أملاح ولا يحدث لها حذف لمجموعة الكربوكسيل .

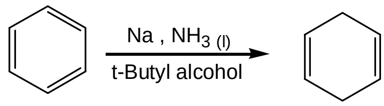
5 - تفاعل الاختزال

اختزال مجموعة الكربوكسيل : يتم اختزال الأحماض الكربوكسيلية إلى كحولات أولية باستخدام $LiAlH_4$ ولا يستخدم $NaBH_4$ لأنه أقل حمضية من $LiAlH_4$ وذلك لأن الرابطة Al-H تكون أكثر قطبية من الرابطة B-H

$$H_2C{=}CH(CH_2)_4COOH \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ LiAlH_4,\ Et_2O} H_2C{=}CH(CH_2)_4CH_2OH$$

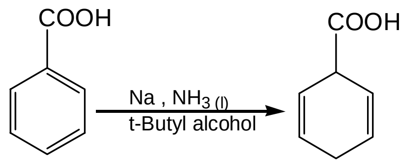
6-Heptenoic acid — 6-Hepten-1-ol 83%

اختزال بيرج Birch reduction : هو اختزال يتم في حلقة البنزين حيث يحول الحلقة الأروماتية إلى 1,4-Cyclohexandiene كما يلي :-

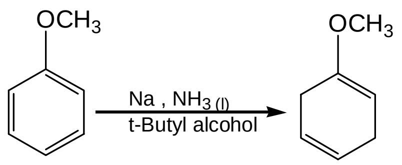


Benzene 1,4-Cyclohexanediene

ويمكن لهذا التفاعل أن يحدث في مستبدلات البنزين حيث يتأثر الناتج بنوع المجموعة المستبدلة فإذا كانت المجموعة ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة الكربوكسيل في حمض البنزويك فأن الناتج يكون 3-Substituted-1,4-cyclohexanediene كما في التفاعل التالي :-

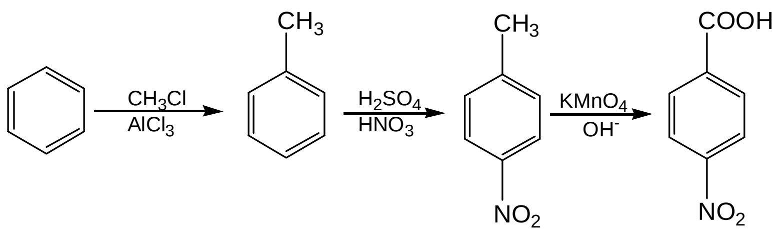


وإذا كانت المجموعة المستبدلة على حلقة البنزين دافعة للإلكترونات مثل مجموعة ميثوكسي في الأنيسول يكون الناتج 1-Substituted-1,4-cyclohexanediene والسبب في ذلك الاختلاف يرجع لثبات الجذر الحر الناتج عن الرنين .

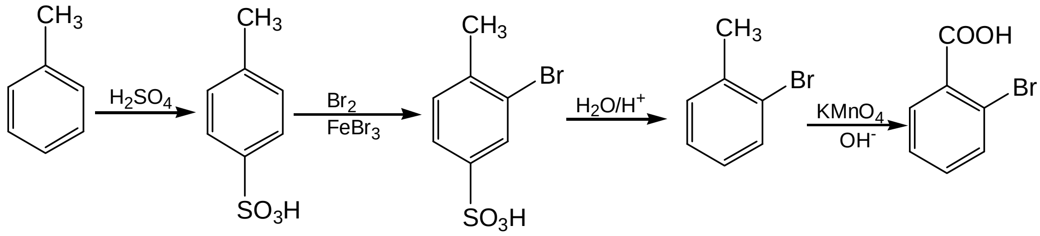


4-5 **كيف تجري التحويلات الآتية ؟**

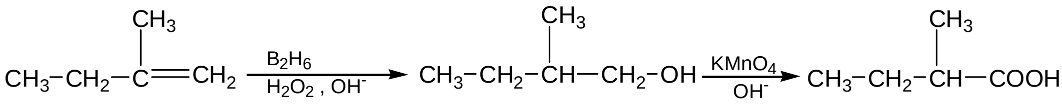
a) Benzene → p-Nitro benzoic acid



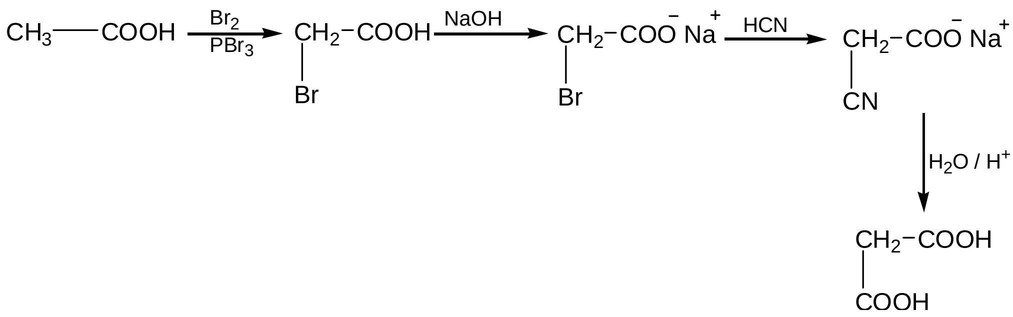
b) Toluene → o-Bromo benzoic acid



C) 2-Methyl-1-butene → 2-Methyl butanoic acid



d) Ethanoic acid → Malonic acid



5-5 تعرف على المركبات في التفاعلات الآتية ؟

1) 4-Pentenoic acid + $LiAlH_4$ $\xrightarrow{Et_2O}$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ A

2) 4-Chloro butanoic acid $\xrightarrow[Et_2O]{LiAlH}$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ B

3) Benzoic acid $\xrightarrow[AlBr_3]{Br_2}$ C $\xrightarrow[Et_2O]{LiAlH}$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ D

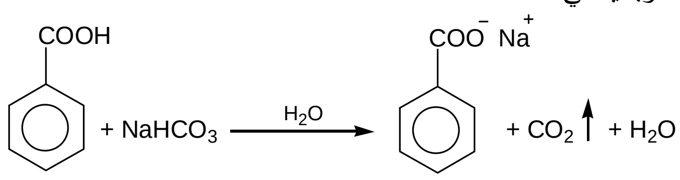
4) D $\xrightarrow{SOCl_2}$ E

A = 4-Penten-1-ol , B = 4-Chloro-1-butanol , C = m-Bromo benzoic acid , D = m-Bromo benzyl alcohol , E = m-Bromo benzyl chloride

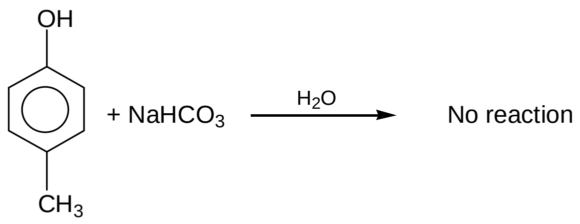
6-5 كيف تميز باختبار كيميائي بين المركبات التالية ؟

4-Methyl cyclohexanol , p-Methyl phenol , Benzoic acid

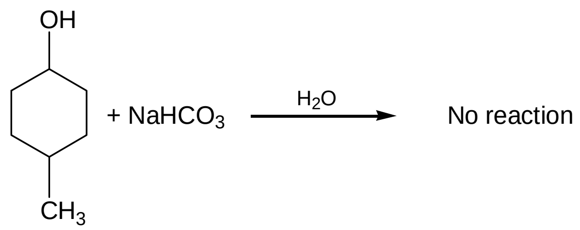
عن طريق اختبار الذوبانية في الماء



غير ذائب



غير ذائب



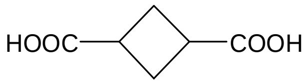
غير ذائب

وللتمييز بين الفينول والكحول يستخدم التفاعل مع HBr أو NaOH

أسئلة

7-5 ما هو الاسم النظامي للمركبات الآتية ؟

a - $(CH_3)_3CCO_2H$, b - $BrCH_2CHBrCH_2CH_2COOH$, c - $CH_3-CH(Cl)-COOH$

d - 

e - Cl_3CCOOH

f - $CH_3-CH(COOH)-CH_2-CH_2-CH(COOH)-CH_3$

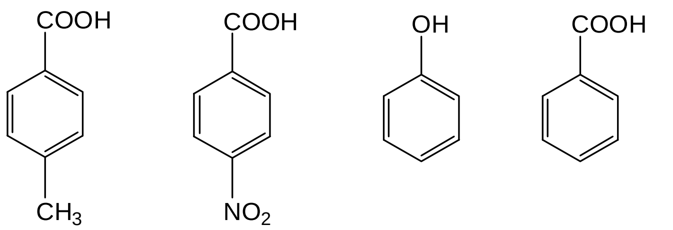
8-5 ما هو التركيب البنائي للمركبات التالية ؟

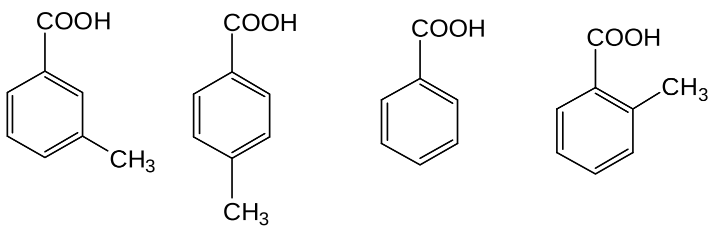
a- Heptanedioic acid , b- Triphenyl acetic acid , c- 2-Hexen-4-ynoic acid
d- 4-Ethyl-2-propyl octanoic acid , e- 3-Chloro phthalic acid ,
f- Hexanedioic acid [Adipic acid] , g- Pentanedioic acid [Glutaric acid]
h- 3-Methyl benzoic acid [m-Toluic acid] ,
i- 2-Hydroxy benzene carboxylic acid [Salicylic acid]
k- 2,5-Dihydroxy benzoic acid [Gentisic acid]

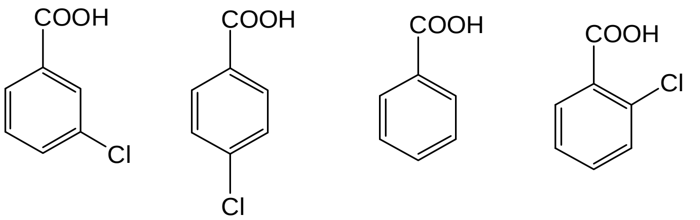
9-5 ارسم كل التراكيب البنائية للمركبات التي تشترك في الصيغة الجزيئية $C_5H_{10}O_2$ ؟ ثم أعطي كل منها اسماً مناسباً ؟

10-5 رتب المركبات في كل مجموعة مما يلي تصاعدياً على أساس الخاصية الحمضية ؟

a) $CH_2(Cl)-COOH$, CH_3-COOH , $CH_2(Br)-COOH$, $CH_2(I)-COOH$, $CH_2(F)-COOH$

b) 

c) 

d) 

11-5 **حدد الرابطة O-H الأطول في المركبين التاليين ؟ ولماذا ؟**



12-5 **لماذا تعتبر الأحماض الكربوكسيلية نيوكلوفيلات ضعيفة ؟**

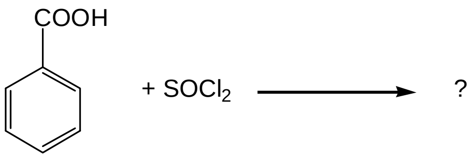
13-5 **كيف تجري التحويلات الآتية ؟**

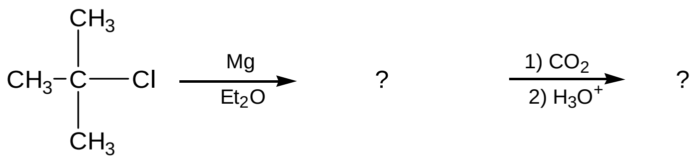
a) Benzene → m-Nitro benzene carboxylic acid
b) p-Chloro toluene → p-Chloro phenyl acetic acid
c) Pentanoic acid → Pentanol
d) Pentanoic acid → Hexanone
e) Butanoic acid → Butanal

14-5 **كيف تميز كيميائياً بين المركبات التالية ؟**

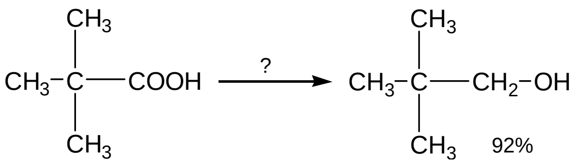
Acetic acid , Ethanol , Diethyl ether

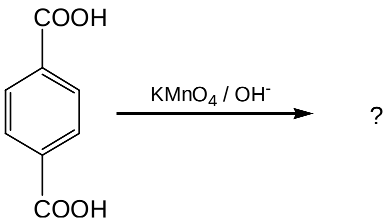
15-5 **أكمل المعادلات الآتية ؟**

a) 

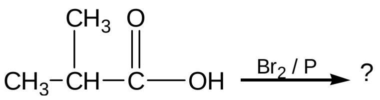
b) 

c) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4 / OH^-} ? + ?$

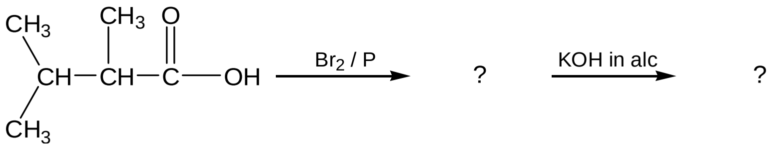
d) 

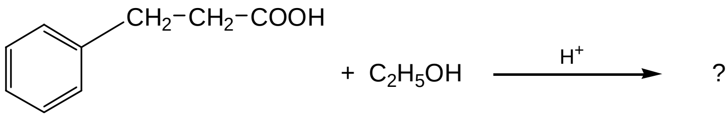
e) 

f) $CH_3{-}MgBr + CO_2 \longrightarrow\ ? \xrightarrow{H_3O^+}\ ?$

g) 

h) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN}\ ? \xrightarrow{H_3O^+}\ ?$

i) 

j) 

k) $CH_3(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7COOH \xrightarrow[\text{0-10 }^oC]{KMnO_4\text{ , }OH^-}\ ?$ Glycol formation

Oleic acid

$\xrightarrow[\Delta]{KMnO_4\text{ , }OH^-}\ ?$ Oxidative cleavage

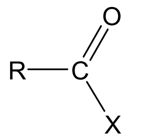
l) Sodium benzoate + NaOH $\xrightarrow[\Delta]{CaO}\ ?$

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

Carboxylic acid derivatives

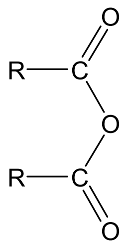
تعرف مشتقات الأحماض الكربوكسيلية على أنها مركبات يمكن أن تتحول إلى أحماض كربوكسيلية عن طريق التحلل المائي hydrolysis ، ومن أهم هذه المشتقات المركبات التي تنتج من استبدال مجموعة الهيدروكسيل في مجموعة الكربوكسيل بإحدى المجموعات التالية :-

-OR , $-NH_2$, -O-COR , -X

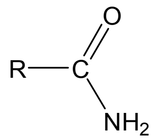


X = F, Cl , Br , I

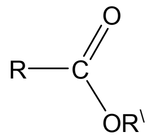
Acid halide



Anhydride



Amide

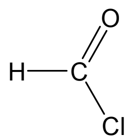


Ester

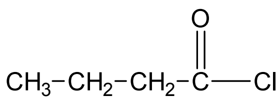
التسمية

1 - تسمية **كلوريدات الأحماض** : تشتق من أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة باستبدال المقطع ic acid من اسم الحمض الكربوكسيلي بالمقطع oyl chloride

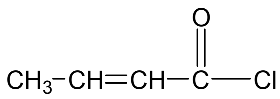
أمثلة



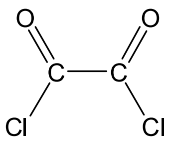
Methan**oyl** chloride
[Formyl chloride]



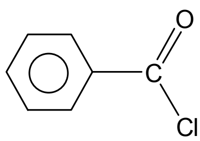
Butan**oyl** chloride
[Butyryl chloride]



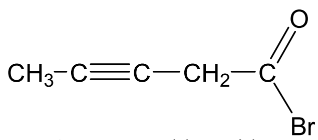
2-Buten**oyl** chloride
[Crotonyl chloride]



Ethane**di**oyl chloride
[Oxalyl chloride]



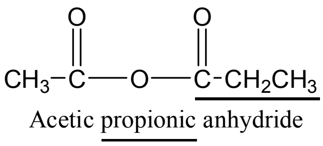
Benzene carbonyl chloride
[Benzoyl chloride]



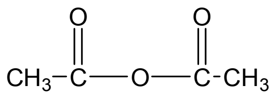
3-Pentynoyl bromide

2 ـ تسمية **أنهيدريدات الأحماض** : يتم تسميتها باستبدال كلمة acid من اسم الحمض الكربوكسيلي المقابل بكلمة anhydride وذلك في حالة الأنهيدريدات المتناظرة أو الأنهيدريدات التي تنتج من نزع جزئ ماء من الأحماض الكربوكسيلية ثنائية القاعدية ، أما عندما ينتج الأنهيدريد من حمضين مختلفين فأنه يتم تسمية الحمضين المكون منهما ثم يتبع بكلمة anhydride

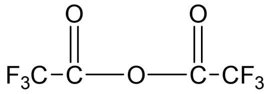
أمثلة



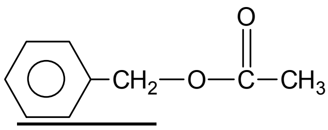
Acetic propionic anhydride



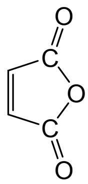
Acetic anhydride



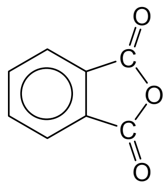
Trifluoro acetic anhydride



Benzyl acetic anhydride



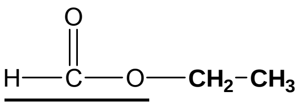
Maleic anhydride



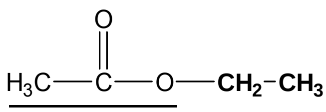
Phthalic anhydride

3 ـ تسمية **الأسترات** : تسمى الأسترات باستبدال المقطع ic acid من اسم الحمض الكربوكسيلي المقابل بالمقطع ate ثم يسمى هيدروكربون الكحول كمجموعة ألكيل .

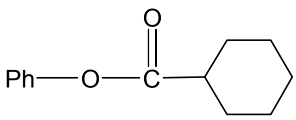
أمثلة



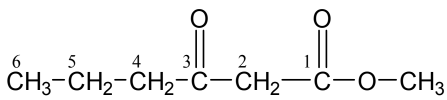
Ethyl formate



Ethyl acetate



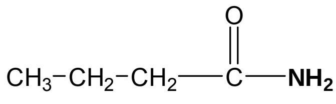
Phenyl cyclohexane carboxylate



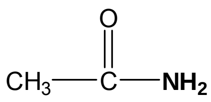
Methyl-3-oxo hexanoate

4 ـ تسمية **الأميدات** : تشتق أسماء الأميدات من الأسماء النظامية للأحماض الكربوكسيلية باستبدال المقطع oic acid بكلمة amide أو باستبدال المقطع ic acid من الأسماء الشائعة للأحماض الكربوكسيلية بكلمة أميد amide

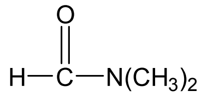
أمثلة



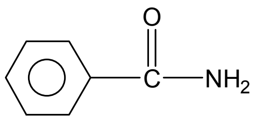
Butan **amide**
[n-Butyr**amide**]



Ethan**amide**
[Acet**amide**]

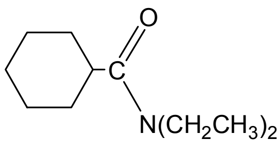


N,N-Dimethyl form**amide**
[DMF]

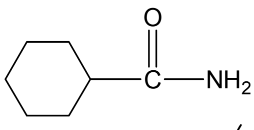


Benz**amide**

أما في الأميدات التي تتصل فيها مجموعة الكربونيل بمركب حلقي يستبدل المقطع ylic acid بكلمة أميد amide



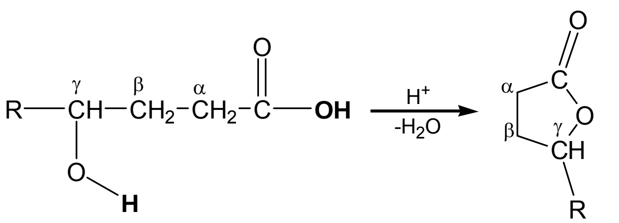
N,N-Diethyl cyclohexane carbox**amide**



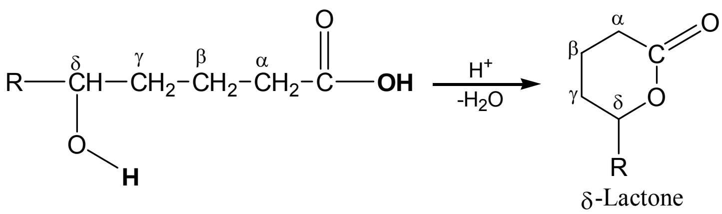
Cyclohexane carboxy~~lic acid~~
Cyclohexane carbox**amide**

الإسترات الحلقية Lactones

في الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي جزيئاتها على مجموعة هيدروكسيل على ذرة كربون γ أو δ فأن من الممكن حدوث أسترة داخل الجزئ وينتج أستر حلقي .

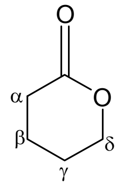


γ-Lactone

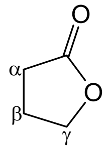


δ-Lactone

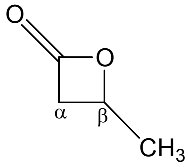
أمثلة



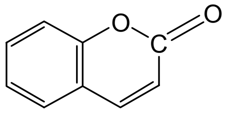
δ-Pentyro**lactone**



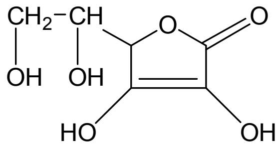
γ-Butyro**lactone**



β-Butyro**lactone**



Coumarin
[δ-Lactone]



Ascorbic acid
[γ-Lactone]

ملاحظة

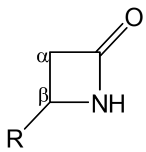
- ***إسترات ـ أورثـو*** *Ortho-Esters : هـي مركبات تسمى افتراضيا إسترات ولها الصيغة العامة $R\text{-}C(OR^{\prime})_3$ وهـي مشتقات ثابتة لأحماض أورثو غير الثابتة والتي لها الصيغة العامة $R\text{-}C(OH)_3$ ومن أهم الأمثلة عليها حمض Orthoformic الذي يحضر بتفاعل الكلوروفورم مع إيثوكسيد الصوديوم (صـ263)*

$$CH_3Cl + 3\ CH_3O^-\ Na^+ \longrightarrow HC(OCH_3)_3 + 3\ NaCl$$

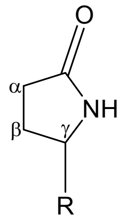
Trimethyl orthoformate
[Trimethoxy methane]

الأميدات الحلقية Lactams

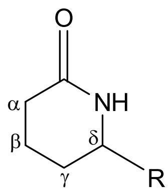
عند وجود مجموعة أمين على أحدى ذرات كربون β أو γ أو δ في جزئ الحمض الكربوكسيلي يحدث نزع جزئ ماء داخل الجزئ ويتكون أميد حلقي بنفس الطريقة التي تكونت بها الإسترات الحلقية .



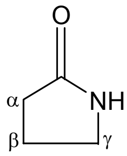
β-Lactam



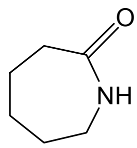
γ-Lactam



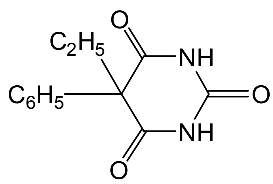
δ-Lactam



γ-Butyro**lactam**



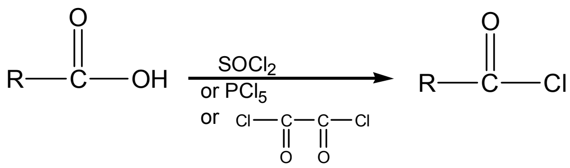
Caprolactam



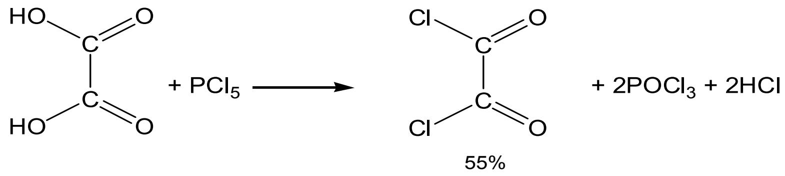
Phenobarbital

تحضير بعض المشتقات الهامة

أولاً / تحضير كلوريدات الأحماض : تحضر من الأحماض الكربوكسيلية كما يلي :-

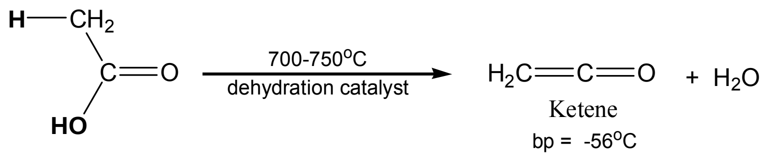


كلوريد الأوكساليل Oxalyl chloride : يحضر بتفاعل خامس كلوريد الفوسفور مع الحمض الكربوكسيلي Oxalic acid كما يلي :-

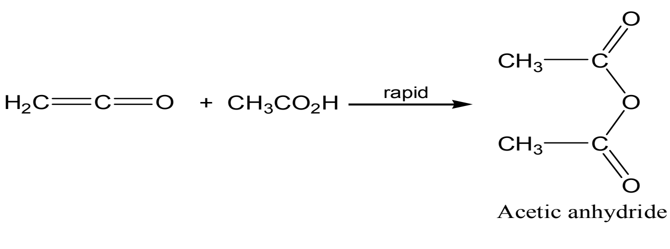


ثانياً / الأنهيدريدات

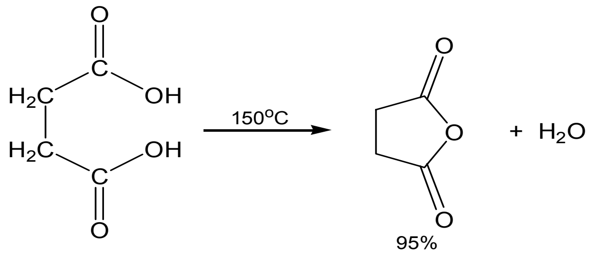
أنهيدريد الأسيتيك Acetic anhydride : يستخدم هذا الأنهيدريد بشكل موسع ويحضر في الصناعة بنزع جزئ ماء من حمض الخليك فينتج Ketene كما يلي :-



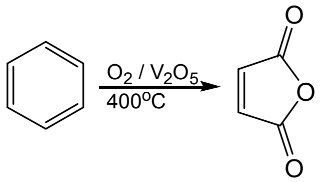
ثم يتفاعل Ketene مع جزئ آخر من حمض الخليك الذي يضاف للرابطة C=C الثنائية بإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف (ص103-) فينتج أنهيدريد الأسيتيك .



أنهيدريد سكسنيك Succinic anhydride : يحضر من تسخين حمض السكسنيك .

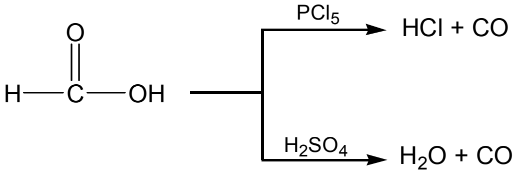


أنهيدريد الماليك Maleic anhydride : يحضر بالأكسدة القوية للبنزين في وجود أكسيد الفناديوم الساخن



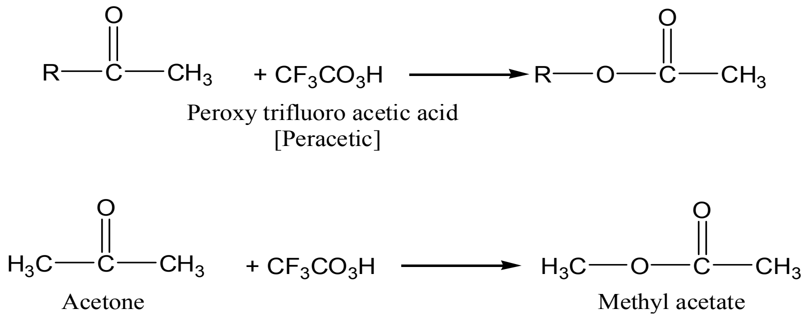
ملاحظة

- *لا يحضر Formic anhydride وكذلك Formyl chloride بالطرق العادية لأنها مركبات غير مستقرة*

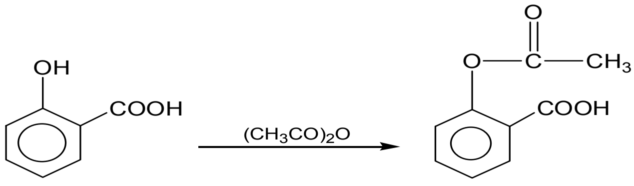


ثالثاً / تحضير الإسترات

من الكيتونات : تنتج من تفاعل الكيتونات الطرفية مع Peracetic كما يلي :-

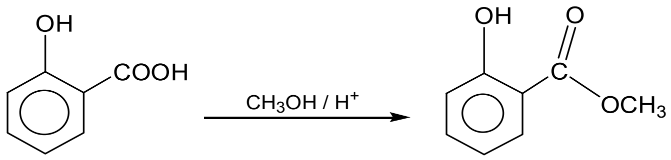


تحضير الأسبرين Aspirin : للأسبرين استعمالات طبية كثيرة فمثلاً يستخدم ضد الالتهابات ولتخفيف آلام الروماتيزم Rheumatic



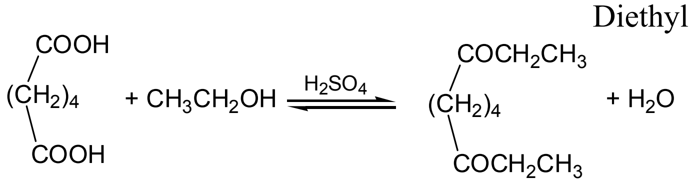
Acetyl salicylic acid
[Aspirin]

زيت ونتيرجرين Oil of Wintergreen : يدخل في صناعة العديد من المراهم المختلفة ويعمل كمسكن موضعي .



Methyl salicylate
[Oil of Wintergreen]

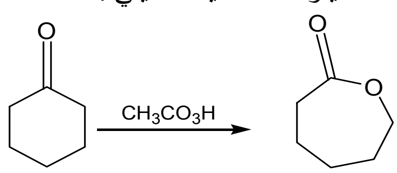
تحضير Diethyl adipate



Adipic acid

97%

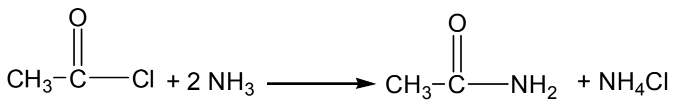
اللاكتونات : يمكن أن تنتج من أكسدة الكيتونات الحلقية كما يلي :-



85%

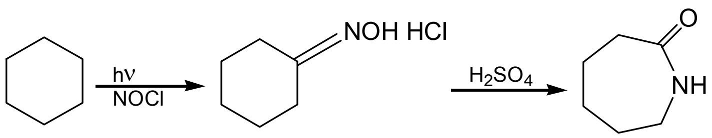
رابعاً / تحضير الأميدات

تحضير أسيتاميد Acetamide

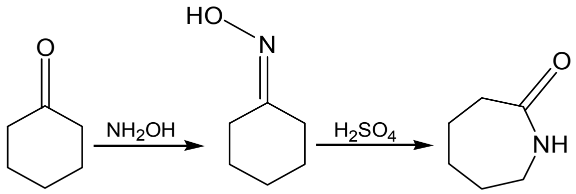


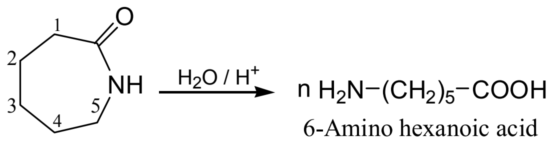
كابرولاكتام Caprolactam

من الألكانات الحلقية

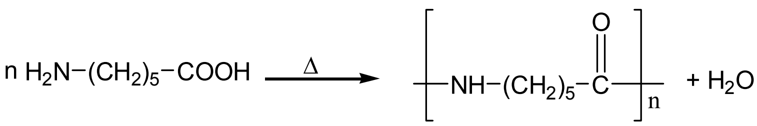


من الكيتونات الحلقية : عند تفاعل Cyclohexanone مع NH_2OH ومعالجة الناتج بحمض الكبريتيك تحدث عملية إعادة ترتيب تعرف بـ Beckmann rearrangement فينتج كابرولاكتام ويستعمل في تحضير Nylon 6



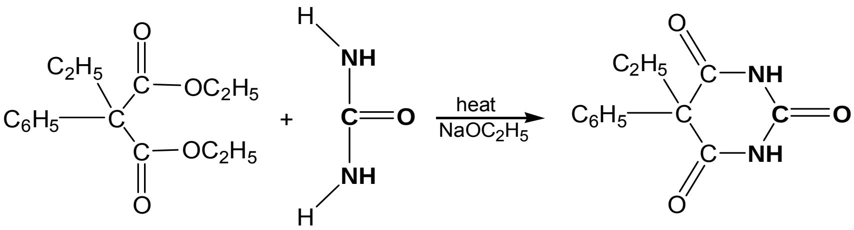


6-Amino hexanoic acid



6-Amino hexanoic acid Nylon 6

فينوبربيتال Phenobarbital : يستعمل في الطب كمسكن للآلام .



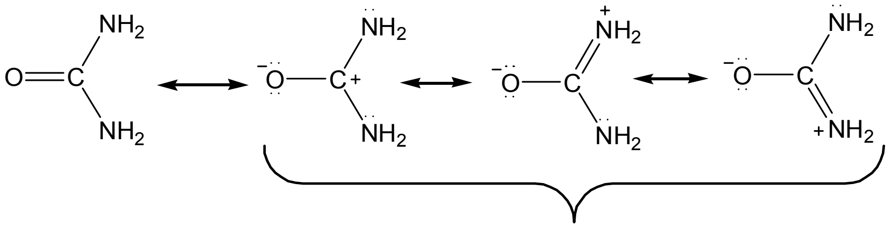
اليوريا Urea : تعتبر اليوريا من أهم أنواع الأميدات وتصنع بتفاعل الأمونيا مع ثاني أكسيد الكربون مع التسخين والضغط وتستخدم كسماد للأراضي الزراعية وفي صناعة بعض الأدوية وتدخل في صناعة بعض أنواع اللدائن وتحضر بعدة طرق منها ما يلي :-

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[\text{Pressure}]{150\text{-}200^oC} H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Phosgene}}{COCl_2} + NH_3 \longrightarrow \text{Urea} + \overset{+}{N}H_4\overset{-}{Cl}$$

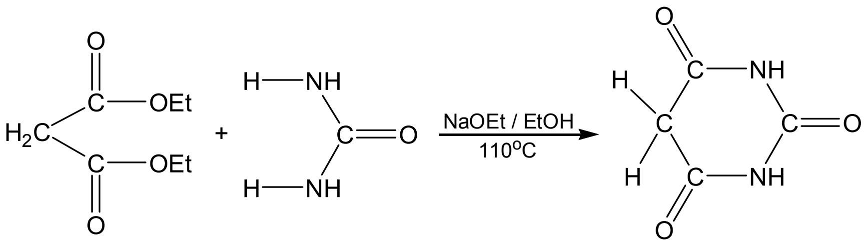
$$\underset{\text{Diethyl carbonate}}{CO(OC_2H_5)_2} + NH_3 \longrightarrow \text{Urea} + C_2H_5OH$$

يعرف التركيب الذي يحتوي على كل من الشحنة الموجبة والسالبة على نفس الجزئ بالأيونات الأمفوتيرية أو أيونات زويتر Zwitterions



Zwitterions

عند تسخين diethyl malonate مع اليوريا في وجود إيثوكسيد الصوديوم ينتج *N*-Acylurea وتعرف هذه المركبات بـ Ureides ثم تتكون حلقة داخل الجزئ هي عبارة عن حمض Barbituric acid



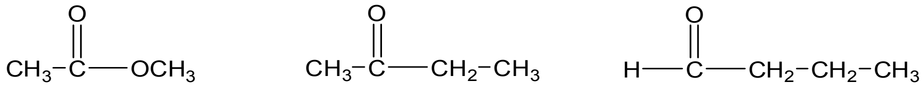
Barbituric acid
[Malonyl urea]

تتفاعل اليوريا مع Nitrous acid وينتج النيتروجين .

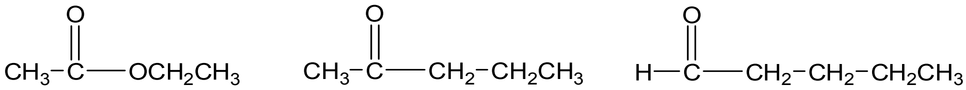
$$\text{Urea} + HNO_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + N_2$$

الخواص الفيزيائية

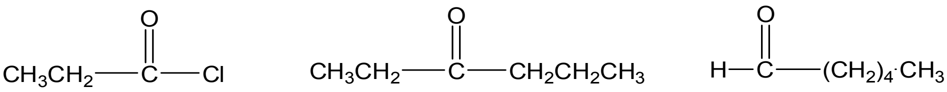
1 ـ **درجـة الغليـان** : للإسترات وكلوريدات الأحماض درجات غليان أقل من درجات غليان الألدهيدات والكيتونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي .



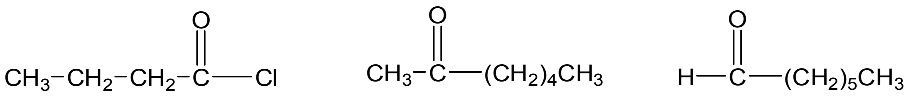
56°C 80°C 75°C



77°C 102°C 104°C



80°C 124°C 131°C

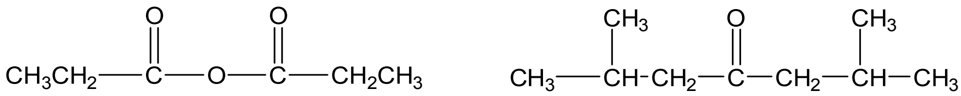


102°C 151°C 155°C

أما بالنسبة للأنهيدريدات فلها درجات غليان مقاربة لدرجة غليان الألدهيدات والكيتونات المقابلة لها في الوزن الجزيئي .

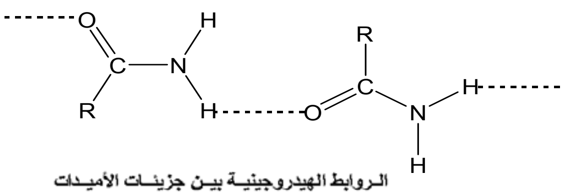


140°C 139°C



168°C 168°C

للأميدات الأولية والثانوية درجات غليان مرتفعة وذلك بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها أما الأميدات الثالثية لها درجات غليان أقل لعدم مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها .

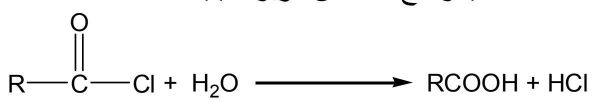


الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الأميدات

التفاعلات الكيميائية Chemical reaction

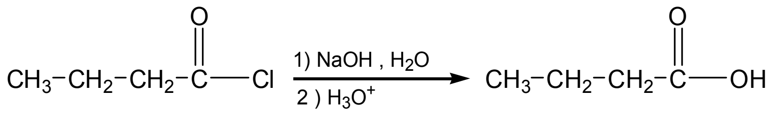
أولاً / تفاعلات كلوريدات الأحماض

التحلل المائي Hydrolysis : تتحلل مائياً وتنتج أحماض كربوكسيلية .



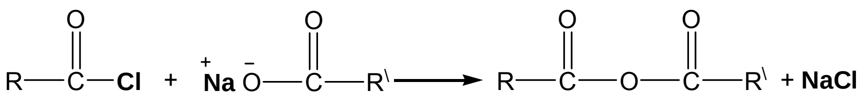


تفاعل الأكسدة : تنتج أحماض كربوكسيلية .



التفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية وأملاحها : يستخدم هذا التفاعل في تحضير الأنهيدريدات .

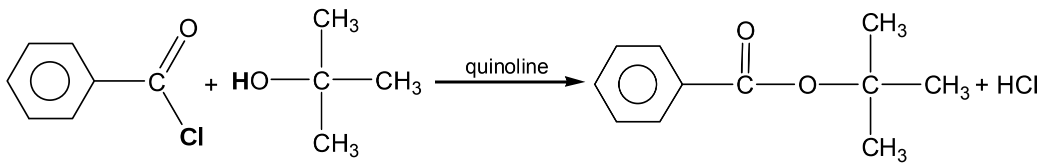






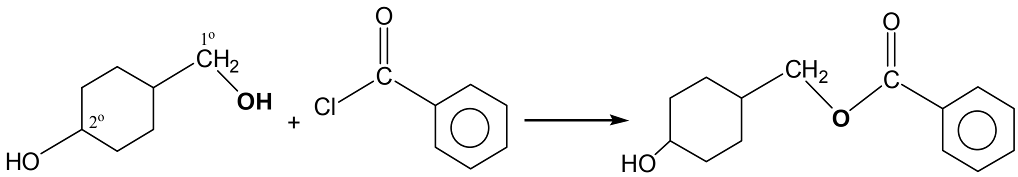
التفاعل مع الكحولات : هو تفاعل استبدال نيوكلوفيلي ينتج عنه الإسترات حيث يستبدل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات بالمجموعة العضوية في كلوريد الحمض ويتم ذلك في الكحولات 1^o , 2^o , 3^o كما يلي :-



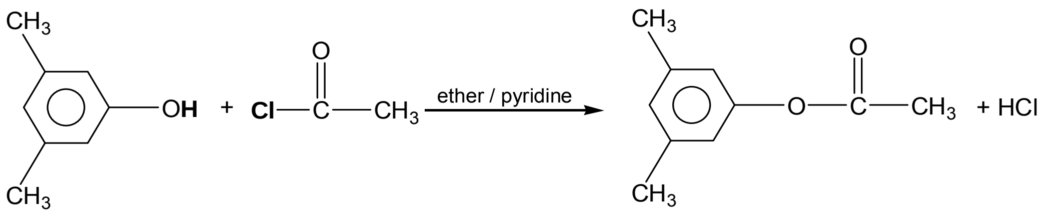


tert-Butyl benzoate
75%

في حال وجود أكثر من نوع من مجموعات الهيدروكسيل في نفس المركب فأن التفاعل يصبح أكثر انتقائية بسبب الإجهاد الحجمي Steric bulk للمجموعة العضوية .

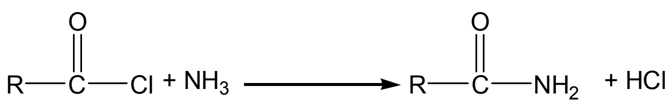


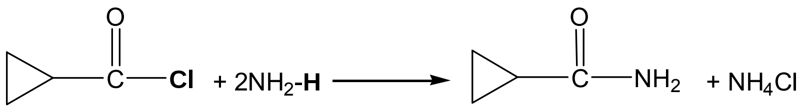
التفاعل مع الفينولات :تتفاعل كلوريدات الأحماض مع الفينولات في وجود القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم أو البيريدين ويعرف هذا التفاعل بتقنية Schotten-Baumann



3,5-Dimethyl phenyl acetate
75%

التحلل النشادري Aminolysis : وهو تفاعل لتحضير الأميدات .





Cyclopropane carboxylic acid chloride

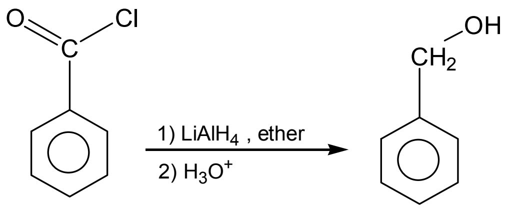
Cyclopropane carboxamide
90%

التفاعل مع مركبات النحاس العضوية : وهو تفاعل ينتج عنه كيتونات .

$$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + (CH_3)_2\overset{-}{Cu}\overset{+}{Li} \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CuCH_3 + LiCl$$

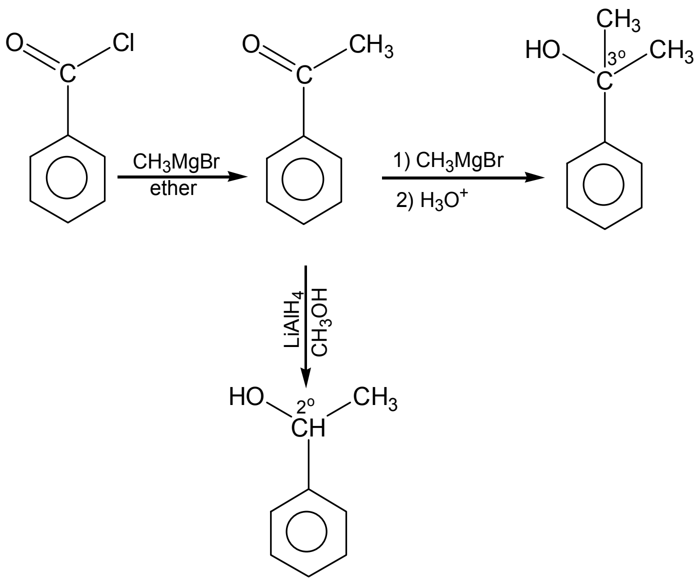
تفاعل الاختزال : تختزل كلوريدات الأحماض إلى كحولات وكيتونات كما يلي :-

أ - عند استخدام $LiAlH_4$ فأنه يتم الحصول على كحولات أولية .



96%

ب - عند اختزال كلوريدات الأحماض بمتفاعل جرينار نحصل على كيتونات ثم تختزل إلى كحولات ثانوية كما يلي :-



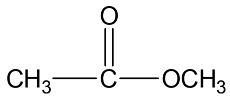
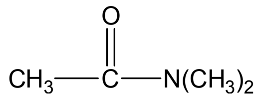
جـ - يمكن اختزال كلوريدات الأحماض بالهيدروجين في وجود كبريتات الباريوم يتحول كلوريد الحمض إلى ألدهيد ويعتبر هذا التفاعل أحد الطرق المستخدمة لتحضير الألدهيدات .

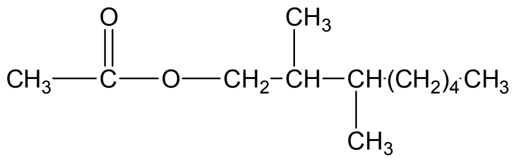
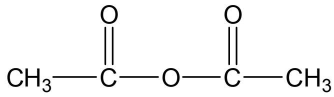
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\mathbf{Cl} + H_2 \xrightarrow{BaSO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\mathbf{H} + HCl$$

<u>1-6</u> ما هو ناتج تفاعل Acetyl chloride مع كل من ؟

a) Methanol , b) Dimethyl amine

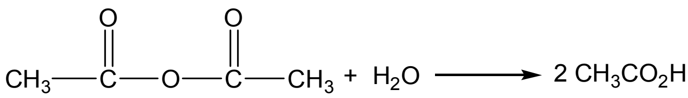
c) 2,3-Dimethyl-1-octanol , d) Sodium acetate

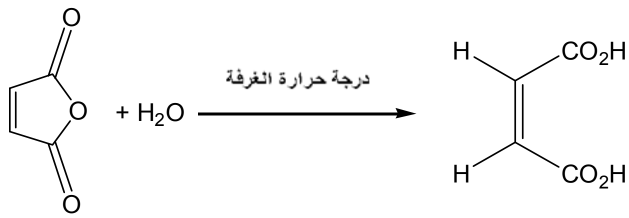
a)  , b) 

c)  , d) 

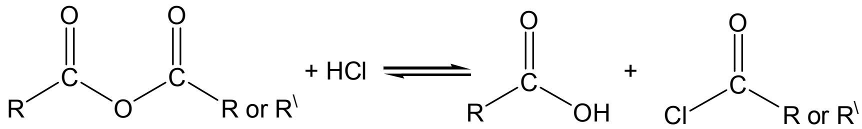
ثانياً / تفاعلات أنـهيدريدات الأحماض

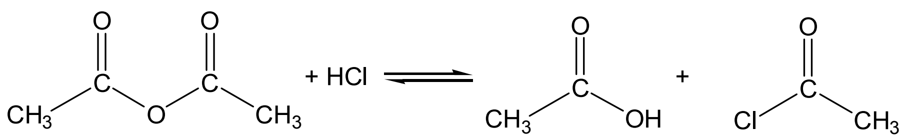
التحلل المائي : تتحلل الأنـهيدريدات مائياً وتنتج الأحماض الكربوكسيلية المتكونة منها .



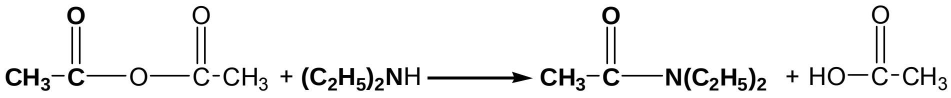


يمكن أن يتحلل الأنهيدريد حمضياً مع Hydrogen chloride HCl إلـى حمض كربوكسيلي وكلوريد الحمض كما يلي :-

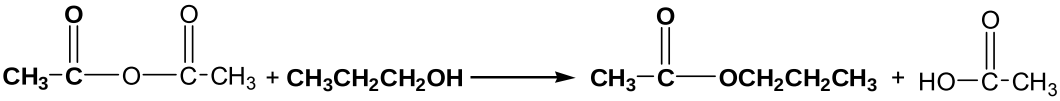




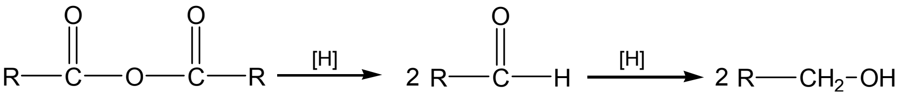
التفاعل مع الأمينات : وهو تفاعل تحضير الأميدات .



التفاعل مع الكحولات : ينتج عن هذا التفاعل الأسترات .



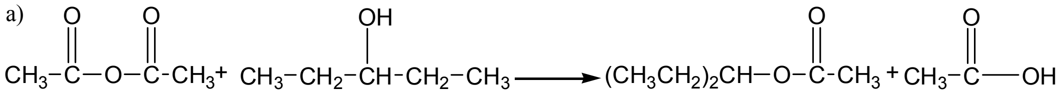
تفاعل الاختزال : تختزل الأنهيدريدات إلى ألدهيدات ثم إلى كحولات أولية .



<u>2-6</u> ما هو ناتج تفاعل Acetic anhydride مع كل مما يلي ؟

a) 3-Pentanol , b) Acetic acid

a)

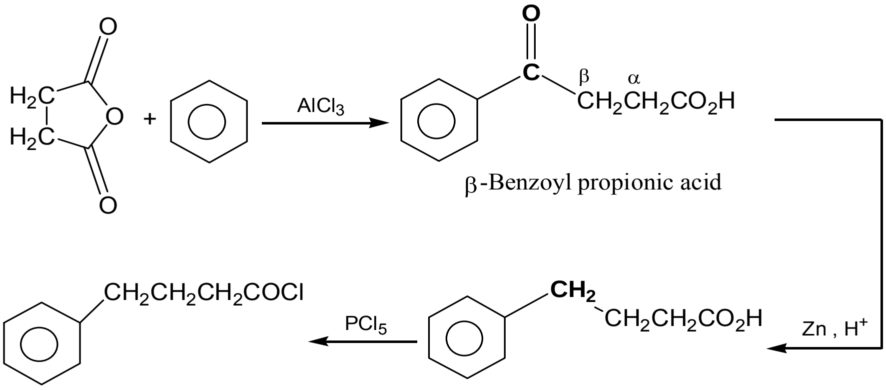


b) No reaction

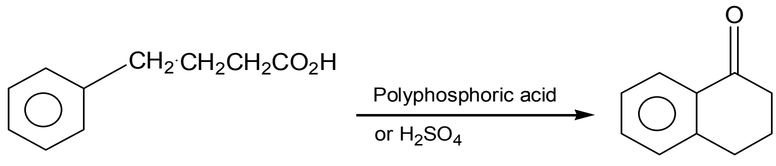
<u>3-6</u> كيف تحول Succinic anhydride إلى كل من المركبين التاليين ؟

a) 4-Phenyl butanoyl chloride , b) Tetralone

a)



b)

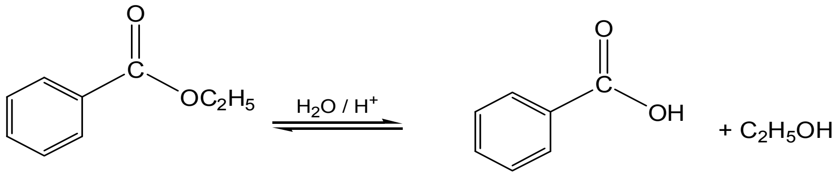


ثالثاً / تفاعلات الإسترات

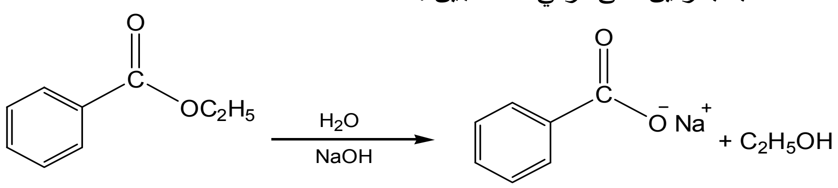
تعتبر الإسترات أقل فاعلية كيميائية من الأنهيدريدات وأعلى فاعلية كيميائية من الأميدات .

التحلل المائي : تتحلل الإسترات مائياً إلى الحمض الكربوكسيلي والكحول المشتقة منه حيث يعتبر هذا التفاعل تحضير لكل من الكحولات والأحماض الكربوكسيلية ، ويعتمد الناتج على الوسط الذي يجري فيه التفاعل كما يلي :-

أ ـ التحلل في الوسط الحمضي : يتم فيه الحصول على الكحول والحمض الكربوكسيلي وهو تفاعل عكسي نظراً لسهولة نزع جزئ الماء من النواتج .



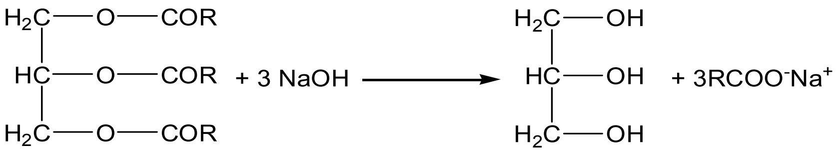
ب ـ التحلل في الوسط القاعدي (التصبن) :عند تسخين الإستر مع محلول قلوي مائي ينتج الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي وهو تفاعل غير عكسي بسبب ضعف أيون carboxylate تجاه الهجوم الإلكتروفيلي نظراً لتوزيع الشحنة السالبة بالرنين على ذرتي الأكسجين .



التصبن Saponification : إن الدهون هي عبارة عن إسترات الأحماض الدهنية من الجلسرين وفي وجود قلوي مثل NaOH يحدث له عملية تصبن وتنتج أملاح الصوديوم للحمض الدهني (صابون) والجلسرين .

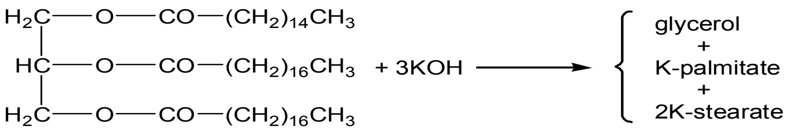
الصابون : هو عبارة عن مخلوط من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الكربوكسيلية طويلة السلسلة الداخلة في تركيب المادة الدهنية والتي تكون على شكل جلسريدات .

رقم التصبن Saponification number **:** هو عبارة عن عدد مليجرامات القاعدة KOH اللازمة لتصبن جرام واحد من الجلسريد الثلاثي .



Glyceride Glycerol Soap

4-6 **أحسب عدد التصبن للـ Palmitodistearin الذي يظهر في المعادلة التالية علماً بأن الوزن الجزيئي له هو 862 ؟**



MW of KOH = 56

3×56=168 g of KOH

168 جم تلزم لتصبن 862 جم من الجلسريد الثلاثي .

$$\text{Saponification number} = \frac{168\text{x}10^3 \text{ mg KOH}}{862 \text{ g triglyceride}} = 194.9 \text{ mg KOH / g triglyceride}$$

5-6 **عينة تزن 250 ملجم من زيت الزيتون النقي تحتاج إلى 47.5 ملجم من هيدروكسيد البوتاسيوم للتصبن ، أحسب الوزن الجزيئي للجلسريد الثلاثي في زيت الزيتون ؟**

$$\frac{47.5\text{x}10^{-3} \text{ g}}{3\text{x}56 \text{ g / mol}} = 2.827\text{x}10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{MW} = \frac{250\text{x}10^{-3} \text{ g}}{2.827\text{x}10^{-4}} = 884 \text{ g / mol}$$

ملاحظة

- *العدد اليودي Iodine Number : هو عدد جرامات اليود التي تتفاعل مع 100 جم من الحمض الدهني .*

$$\text{العدد اليودي} = \frac{\text{الوزن الجزيئي لليود X عدد روابط C=C الزوجية X 100}}{\text{الوزن الجزيئي للحمض الدهني}}$$

<u>6-6</u> يتفاعل زيت الزيتون مع اليود بحيث يستهلك 680 ملجم من الزيت حوالي 578 ملجم من اليود .
أ - كم عدد الروابط الزوجية الموجودة في جزئ الجلسريد الثلاثي ؟
ب - ما هو الرقم اليودي للزيت علماً بأن الوزن الجزيئي له هو 884 ؟

أ - نحسب عدد مولات اليود المستهلك بكل مول من الزيت لأن كل مول من اليود يضاف للرابطة الزوجية .

$$\frac{0.578 \text{ g } I_2}{0.680 \text{ g Oil}} = \frac{\text{Wt g } I_2}{884 \text{ g Oil}}$$

□ الوزن المستهلك من اليود لكل مول من الزيت هو 751.4 g / mol

الوزن الجزيئي لليود = 2 × 126.9 = 253.8

عدد مولات اليود =

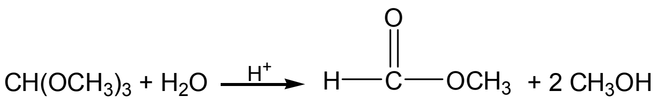
$$\frac{751.4 \text{ g}}{253.8 \text{ g / mol}} = 2.96 \text{ moles } I_2 \text{ / mole of Oil}$$

□ عدد الروابط الزوجية هو ثلاث روابط لكل جزئ من الجلسريد الثلاثي .

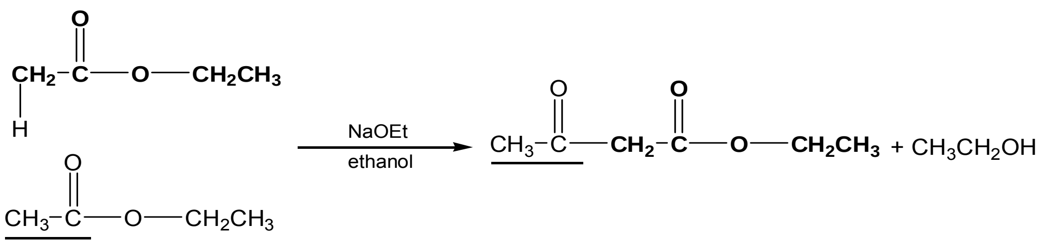
ب - رقم اليود :

$$\text{Iodine number} = \frac{751.4}{884} \times 100 = 85$$

التحلل المائي لإسترات أورثو : إن هذه الإسترات تكون ثابتة في الوسط القلوي ولكنها تتحلل مائياً في الوسط الحمضي فمثلاً يتحلل حمض أورثو فورميك مائياً ويعطي إسترات حمض الفورميك والميثانول .



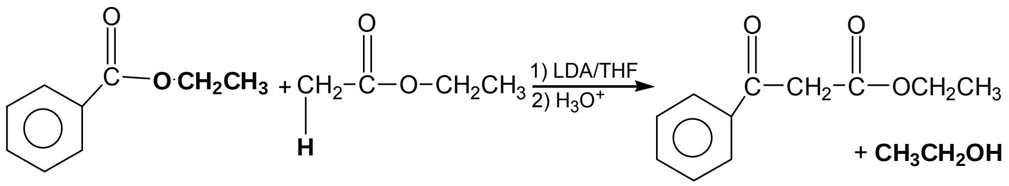
تكاثف كلايزن Claisen condensation : هو عبارة تفاعل Carbanion مع الإستر ويتحول إلى β-Keto ester حيث تتفاعل α-hydrogen الحمضية في جزئ الإستر مع أيون الإيثوكسيد فمثلاً يتكاثف جزيئين من Ethyl acetate فينتج Ethyl-3-oxo-butanoate كما يلي :-



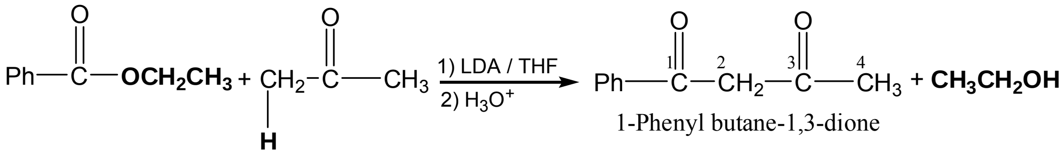
ملاحظة

- *تكون α-hydrogen حمضية في الإسترات بسبب قطبية الرابطة C-H التي تسببها مجموعة الكربونيل عن طريق الرنين .*

- *يمكن أن يحدث تكاثف كلايزن بين الإسترات المختلفة أو بين إسترات وكيتونات شرط أن يحتوي أحد الجزيئات على α-hydrogen*



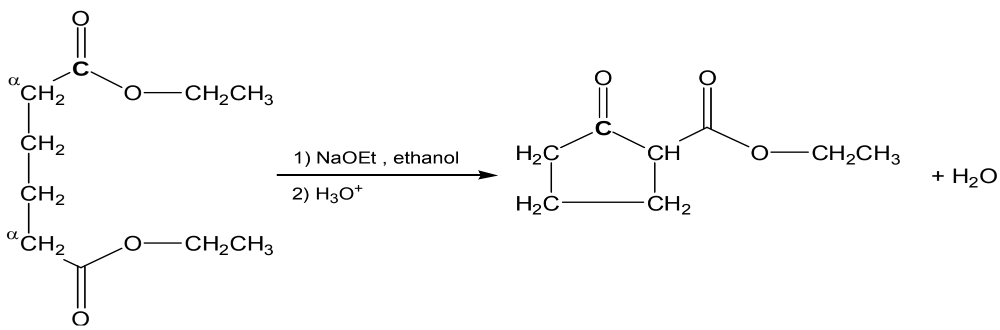
Claisen condensation of two different esters



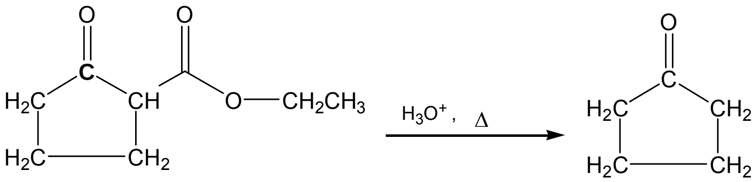
Claisen condensation of a ketone with an esters

LDA≡ Lithium diisopropyl amide

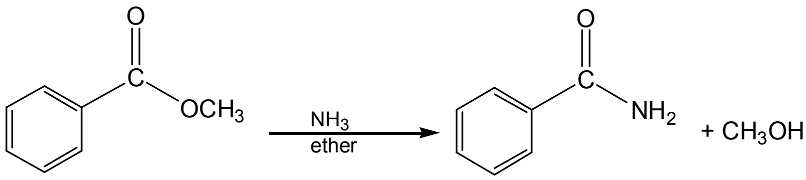
تكوين حلقات ديكمان : عند معالجة الإسترات الثنائية diester بالقاعدة يحدث تكاثف كلايزن داخل الجزئ نفسه يعرف بـ Dieckmann cyclization



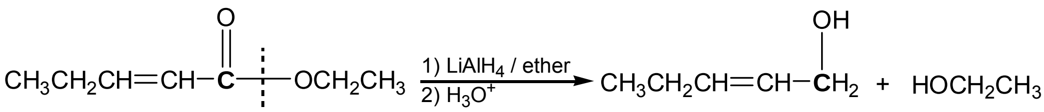
وعند إماهة الناتج يتحول إلى كيتون حلقي كما يلي :-



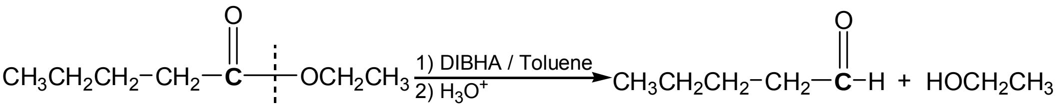
التحلل النشادري : وهو عبارة عن تفاعل ينتج عنه أميدات وكحولات .



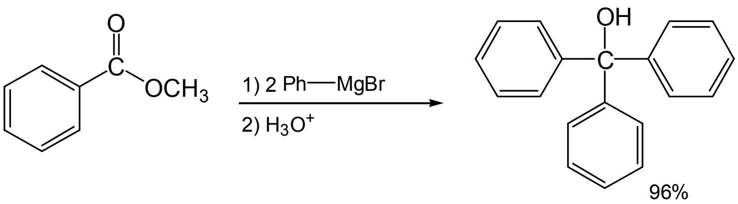
تفاعل الاختزال : وفيه تختزل الإسترات إلى كحولات فعند استخدام $LiAlH_4$ و يكتب مختصراً LAH نحصل عل كحولات أولية كما يلي :-



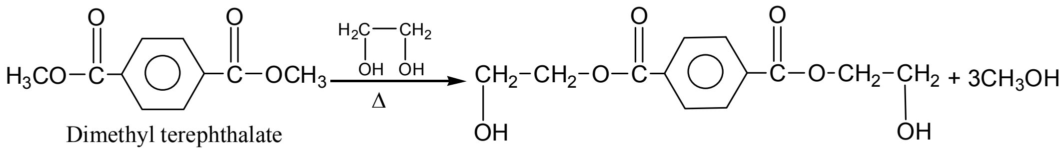
وعند استخدام DIBAH = Diisobutyl aluminum hydride في التولوين فأننا نحصل على ألدهيد وكحول أولي كما يلي :-



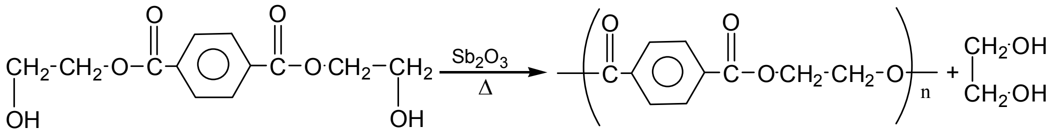
ويمكن الحصول على الكحولات الثالثية عن طريق التفاعل مع كاشف جرينار :-



تفاعل البلمرة

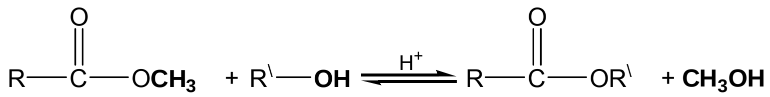


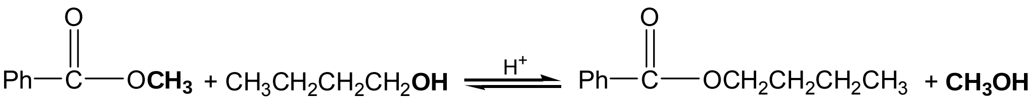
Dimethyl terephthalate



Poly(ethylene)terephthalate
[PETE]

التفاعل مع الكحولات : عندما يتفاعل الإستر مع الكحول تحت الظروف الحمضية أو عندما يتفاعل مع alkoxide تحت الظروف القاعدية يتكون إستر جديد حيث تستبدل مجموعة الألكيل في جزئ الكحول بمجموعة الألكيل المرتبطة بالأكسجين في جزئ الإستر ويعرف هذا التفاعل باسم Transesterification

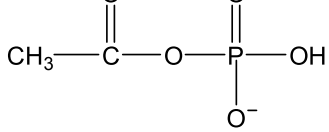




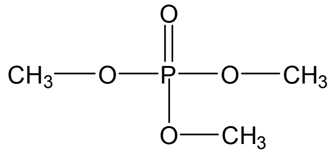
Methyl benzoate — 1-Butanol (excess) — Butyl benzoate 72% — Methanol

إسترات وأنهيدريدات حمض الفوسفوريك

إن لإسترات الأحماض الفوسفورية أهمية كبيرة في التفاعلات الحيوية ومن أهمها إسترات Triphosphateالتي تتواجد على شكل أيونات سالبة عند pH≅ 07 فتكون أقل تأثراً بالهجوم النيوكلوفيلي وبالتالي تكون ثابتة في الوسط المائي للخلية الحية .



Acetyl phosphate

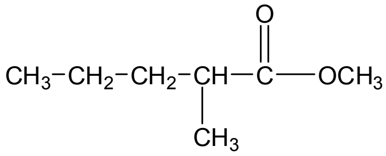


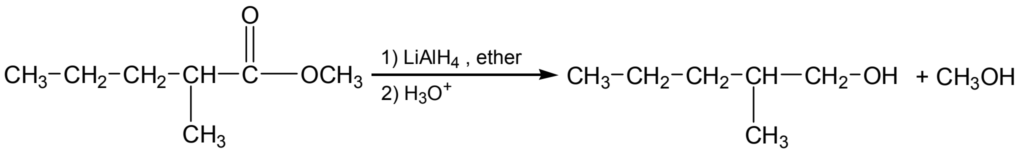
Trimethyl phosphate

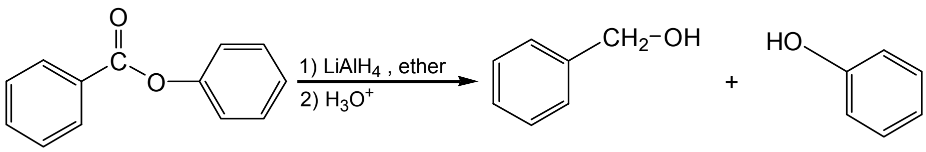
ملاحظة

- *إن حمضية مجموعة الهيدروكسيل في حمض الفوسفوريك أعلى بكثير من حمضية مثيلاتها في الأحماض الكربوكسيلية] ويفسر ذلك على أساس عدد التأكسد لذرة الفوسفور وذرة الكربون حيث كلما زاد عدد ذرات الأكسجين حول الذرة كلما زادت شحنتها الموجبة ـ عدد تأكسدها ـ وبالتالي يزداد جذبها لإلكترونات الرابطة فتعوض ذرة الأكسجين هذا النقص من الإلكترونات الرابطة مع الهيدروجين فيسهل فقد البروتون فتزداد الحمضية .*

7-6 اكتب النواتج المتوقعة من تفاعل الإسترات الآتية مع $LiAlH_4$ ؟

a)  , b) **Phenyl benzoate**

a) 

b) 

رابعاً / الأميدات

التحلل المائي : تتحلل الأميدات في الوسطين الحمضي والقاعدي إلا أنها تحتاج لظروف خاصة بسبب قلة نشاطها .

أ ـ في الوسط الحمضي

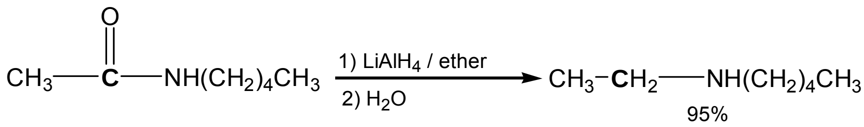
$$CH_3(CH_2)_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3(CH_2)_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + NH_4^+$$

Caproic acid

ب ـ في الوسط القاعدي

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow[OH^-]{H_2O} CH_3COO^- + H_2N(CH_2)_4CH_3$$

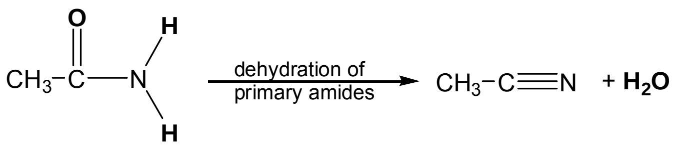
تفاعل الاختزال



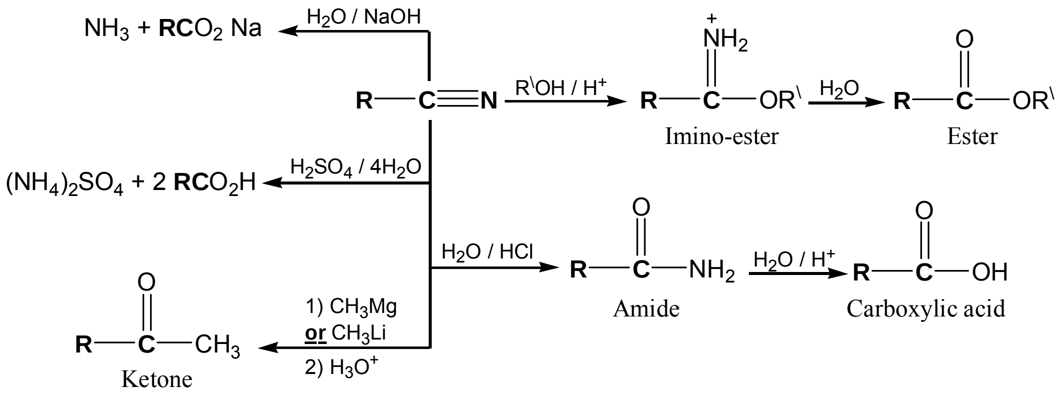
تفاعل نزع الماء Dehydration : يمكن أن تحول الأميدات الأولية إلى nitriles عن طريق نزع جزئ ماء باستخدام الكواشف التالية :-

Thionyl chloride ($SOCl_2$) , Phosphorus pentoxide (P_2O_5) ,

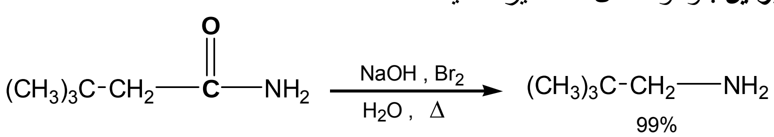
Phosphoryl trichloride ($POCl_3$) , Acetic anhydride



تستخدم مركبات Nitriles في تحضير المواد العضوية مثل الإسترات والأميدات والكيتونات وغيرها كما يستخدم Acetonitrile $CH_3-C\equiv N$ كمذيب قطبي غير بروتوني وذلك لأن له ثابت عزل كهربي يساوي 38 تقريباً (صـ39-)

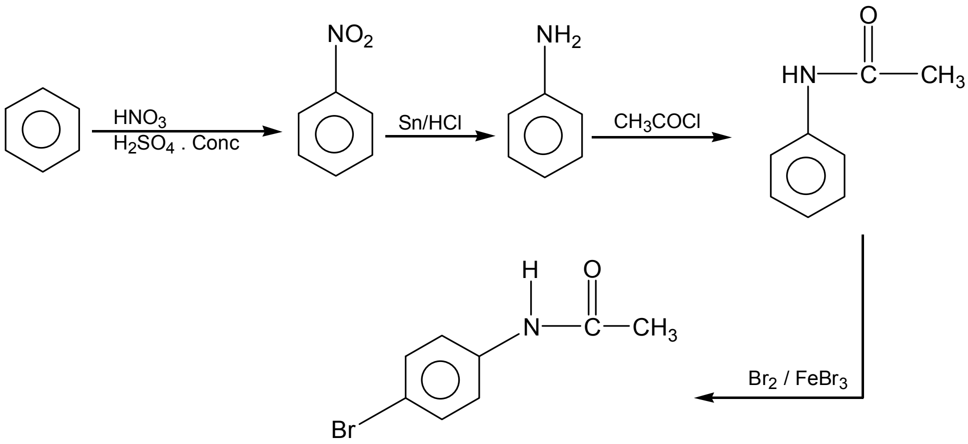


نزع مجموعة الكربونيل : وهو تفاعل لتحضير الأمينات

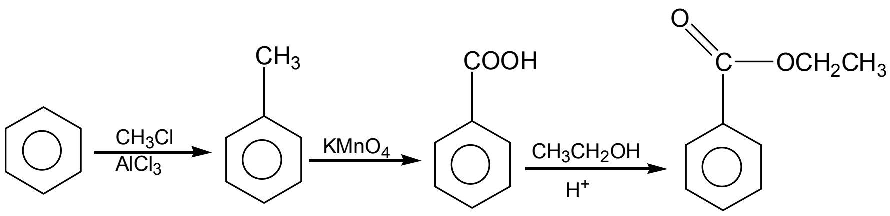


8-6 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

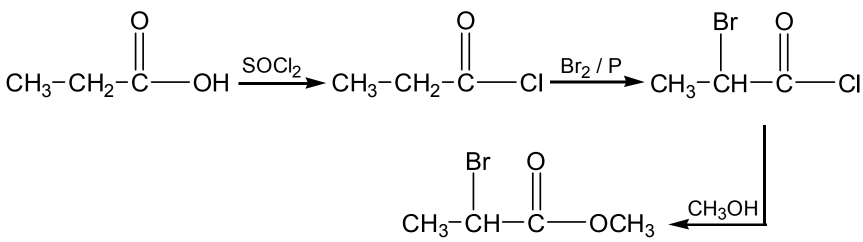
Benzene→*N*-(p-Bromo phenyl)acetamide



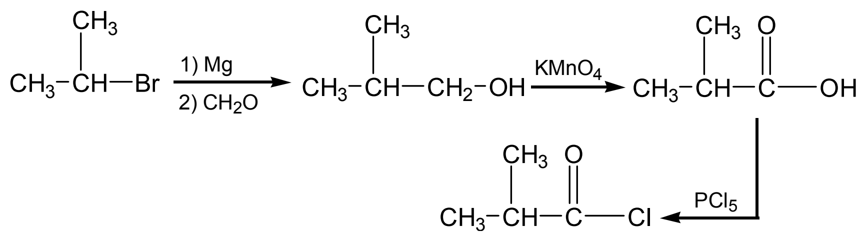
Benzene→Ethyl benzoate



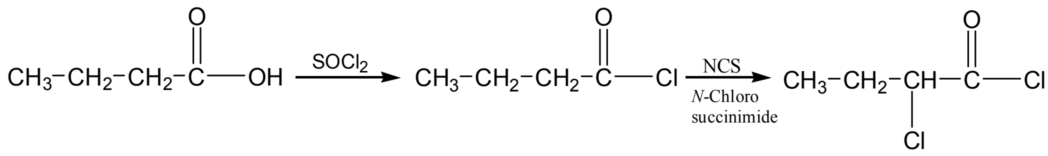
Propanoic acid→Methyl-2-bromo propanoate



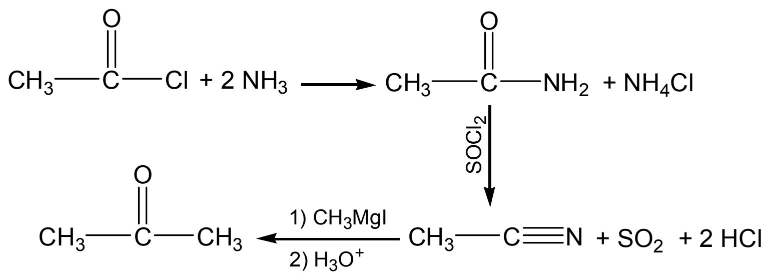
Isopropyl bromide →2-Methyl propanoyl chloride



Butanoic acid →2-Chloro butanoyl chloride



Ethanoyl chloride → Acetone

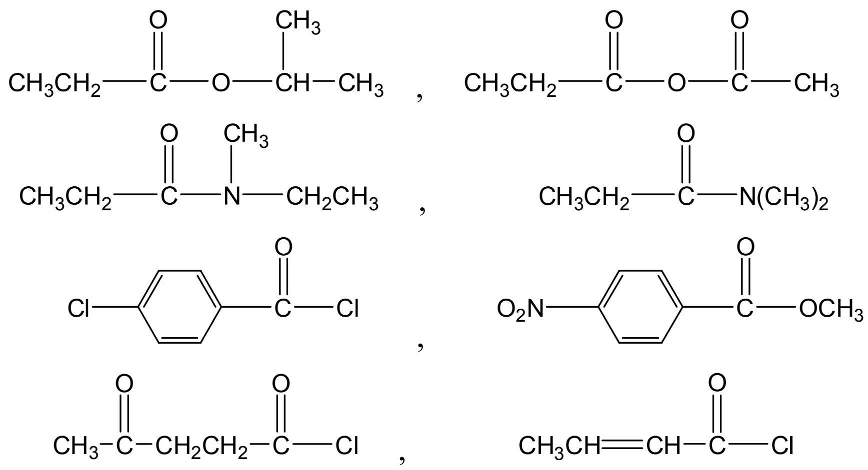


أسئلة

9-6 ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية ؟

a) p-Bromo phenyl acetamide , b) 2,2-Dimethyl hexanamide
c) Ethyl-p-amino benzoate , d) o-Hydroxy benzamide
e) *N*,*N*-Dimethyl methanamide , f) m-Chloro benzoyl chloride
g) Butanoic anhydride

10-6 أعطي اسم مناسب لكل مركب من المركبات التالية ؟



11-6 اكتب معادلة تفاعل **Oleic acid** مع اليود ؟ ثم أحسب العدد اليودي للحمض ؟

(الجواب 90)

12-6 إذا كان رقم التصبن لعينة من زيت دهني هو **230** أحسب متوسط الوزن الجزيئي للجلسريد الثلاثي؟

(الجواب 730.4)

13-6 إذا علمت أن رقم اليود لعينة من الزبد الدهني هو **68** ورقم التصبن لها هو **210** فكم عدد الروابط الزوجية الموجودة في كل جزئ من الجلسريد الثلاثي ؟

(الجواب رابطتين)

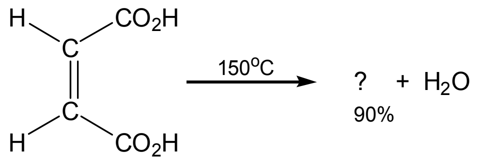
14-6 كيف تحول المركب ***N*-Ethyl benzamide** إلى المركبات التالية ؟

a) Benzoic acid , b) Benzyl alcohol , c) $PhCH_2NHCH_2CH_3$

15-6 ما هو الناتج المتوقع من تفاعل واحد مكافئ من الميثانول مع **Phthalic anhydride** ؟

16-6 أكمل النواقص في المعادلات الآتية ؟

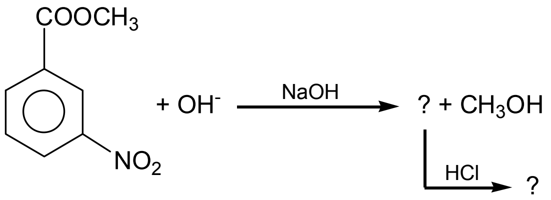
i)



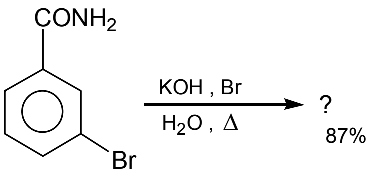
Maleic acid

ii) $(CH_3CO)_2O + (CH_3)_3C\text{-}OH \longrightarrow ?$

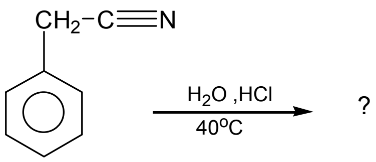
iii)



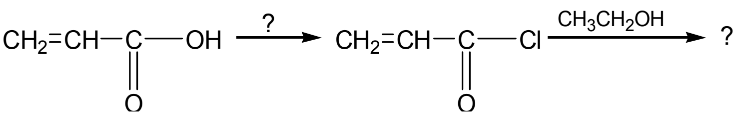
iv)



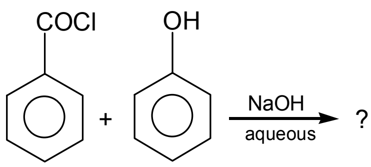
v)



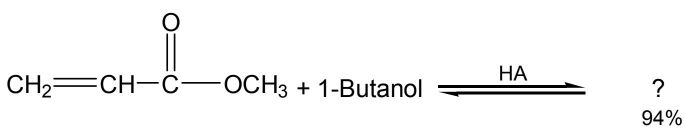
vi)

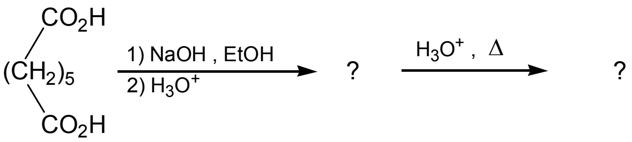


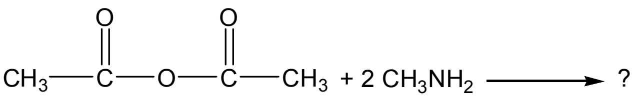
vi)

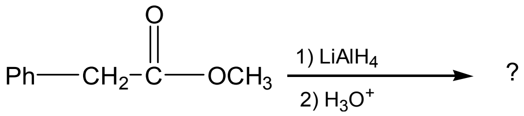


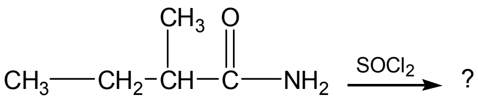
vii)

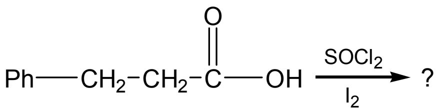


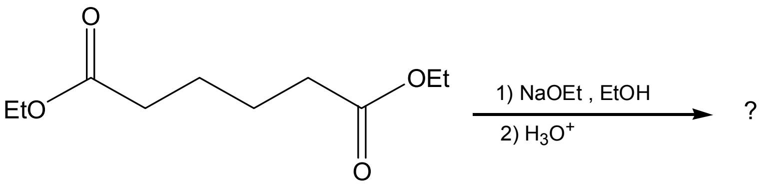
viii) 

ix) 

x) 

xi) 

xii) 

xiii) 

xiv) $CHCl_3 + 3\ CH_3CH_2O^- Na^+ \longrightarrow$?

17-6 **ما هو الإستر المناسب وكذلك كاشف جرينار الذي يمكن استخدامه في تحضير الكحولات الآتية ؟**

a) 2-Phenyl-2-propanol , b) 1,1-Diphenyl ethanol , c) 3-Ethyl-3-heptanol

الأمينات ومشتقاتها

Amines and Amine Derivatives

تعرف الأمينات على أنها مجموعة من مركبات النيتروجين العضوية والتي تعتبر مشتقة من الأمونيا باستبدال ذرة هيدروجين أو أكثر بمجموعة عضوية أو أكثر .

التسمية

تسمى نظامياً عن طريق كتابة اسم المجموعة العضوية ثم تتبع بكلمة amine ، وفي حالة وجود مجموعات عضوية مختلفة يتم كتابة أسماء هذه المجموعات مع مراعاة الترتيب الأبجدي ثم تتبع بكلمة amine ، وإذا كانت المجموعات العضوية المستبدلة متشابهة تستخدم البادئة التي تدل على عددها tri , di

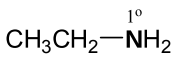
في المركبات التي بها مجموعة أمين ومجموعات وظيفية أخرى يتم تسمية مجموعة الأمين كمجموعة مستبدلة amino

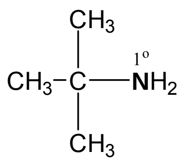
التصنيف

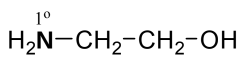
1 - تصنيف يعتمد على عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة من الأمونيا وينقسم إلى :-

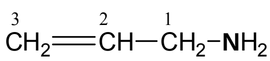
أمينات أولية $R\text{-}NH_2$ Primary amines : وهي الأمينات التي تستبدل فيها ذرة هيدروجين واحدة فقط بمجموعة عضوية .

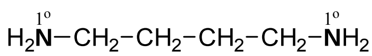
أمثلة :


Ethyl amine


tert-Butyl amine


Ethanol amine
[2-Amino ethanol]


2-Propenamine
[Allyl amine]


1,4-Butane**di**amine

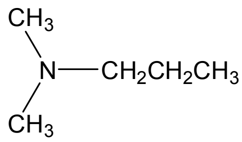
أمينـات ثانويـة R_2-NH Secondary amines : هي الأمينـات التـي تنتج من استبدال ذرتين هيدروجين بمجموعتين عضويتين .

أمثلة :

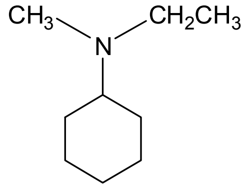
$(CH_3)_2\overset{2^o}{N}H$	$CH_3CH_2—\overset{2^o}{N}H—CH_3$	$(CH_3)_2HC—NH—CH(CH_3)_2$
Dimethyl amine	Ethyl methyl amine	Diisopropyl amine

أمينات ثالثية R_3N Tertiary amines : وهي الأمينـات التـي تنـتج من استبدال جميـع ذرات الهيدروجين من على الأمونيا .

أمثلة



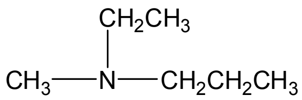
N,*N*-Dimethyl propyl amine



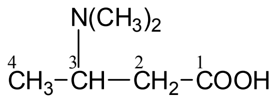
N-Ethyl-*N*-methyl cyclohexane amine

ملاحظة

- *يعطى الاسم الأساسي للمجموعة العضوية التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الكربون وتكون المجموعات الأخرى مستبدلة على ذرة النيتروجين .*



Ethyl methyl propylamine
[*N*-ethyl-*N*-methyl-1-propanamine]

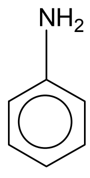


3-(*N*,*N*-Dimethyl amino) butanoic acid

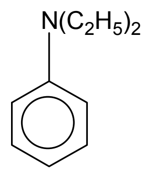
2 ـ تصنيف يعتمد على نوع المجموعة العضوية وينقسم إلى :-

أمينات أليفاتية : وتكون المجموعة أو المجموعات العضوية عبارة عن مجموعة ألكيل .

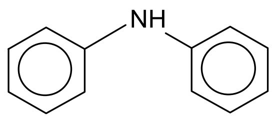
أمينات أروماتية : هي الأمينات التي تحتوي على مجموعة آريل واحدة على الأقل .



Amino benzene
[Aniline]



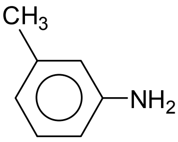
N,*N*-Diethyl aniline



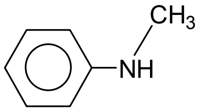
Diphenyl aniline

ملاحظة

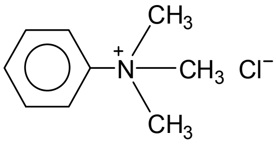
- *عند تسمية الأمينات الأروماتية تسمى كمشتقات لأبسط أمين أروماتي وهو Aniline*



m-Toluidine



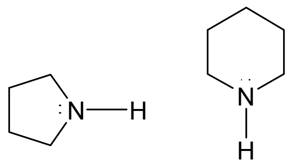
N-Methyl aniline
[*N*-Methyl benzene amine]



N,N,N-Trimethyl anilinium chloride

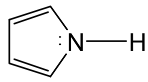
3 - الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines : هي أمينات حلقيـة تتضمن ذرة نيتروجين واحدة أو أكثر في حلقاتها وتسمى بأسماء شائعة .

أ- بعض الأمينات الحلقية التي تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة :



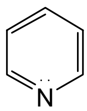
Pyrrolidine Piperidine

تسلك نفس السلوك الكيميائي للأمينات الأليفاتية وذلك لأنها ذات حلقات مشبعة ، ويوجد **Pyrrolidine** في الحمض الأميني **Pyrroline** وفي بعض القلويات .



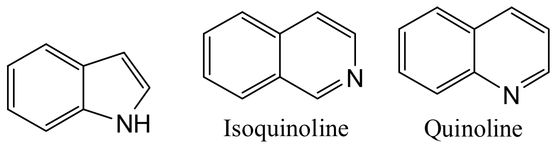
Pyrrole

يوجد في الكلورفيل الموجود في النباتات الخضراء وفي الهيمين الموجود في خلايا الدم الحمراء .



Pyridine

يوجد **Pyridine** في كثير من المنتجات الطبيعية الهامة مثل فيتامين **B** وكوإنزيم **NAD⁺**



Indole

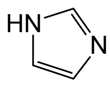
Isoquinoline
bp 243°C

Quinoline
bp 238°C

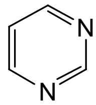
أمينات أروماتية تحتوي على ذرة نيتروجين واحدة وحلقتين أروماتيتين ويوجد **Indole** في الحمض الأميني تربتوفان وبعض المركبات الطبيعية .

ب- بعض الأمينات التي تحتوي على ذرتين نيتروجين :

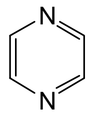
توجد حلقة **Imidazole** في الحمض الأميني هيستيدين وتوجد حلقة **Pyrimidine** في فيتامين **B**



Imidazole
mp 90°C



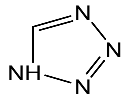
Pyrimidine
mp 22°C



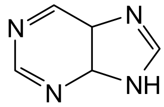
Pyrazine

ت- بعض الأمينات التي تحتوي على أكثر من ذرتين نيتروجين :

تكون حلقات **Pyrimidine** , **Purine** الإطار الرئيسي للقواعد الموجودة في الأحماض النووية .



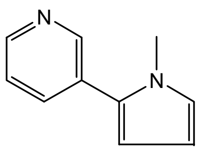
Tetrazole



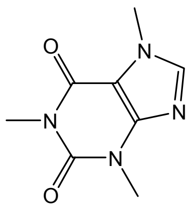
Purine

ملاحظة

- *تتواجد الأمينات الحلقية على شكل وحدات أساسية في أشباه القلويات Alkaloids وهي مركبات معقدة التركيب مثل : Nicotine , Caffeine التي تتواجد عادة في بعض النباتات ويعتقد بأنها جزء من نظام الحماية ضد الحشرات .*

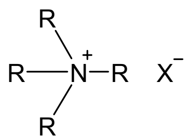


Nicotine



Caffeine

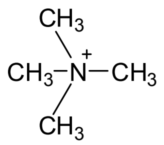
أملاح الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium salts : عندما ترتبط ذرة النيتروجين بأربع مجموعات فأنها لا تصنف كما سبق حيث تصبح ذرة النيتروجين تحمل شحنة موجبة وتكون ما يسمى بأملاح الأمونيوم الرباعية .



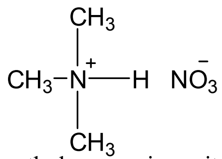
R= R , Ar , H

عند تسمية أملاح الأمونيوم الرباعية $R_4N^+X^-$ يتم تسمية المجموعات العضوية متبوعة بكلمة ammonium ثم يسمى الأنيون السالب .

أمثلة



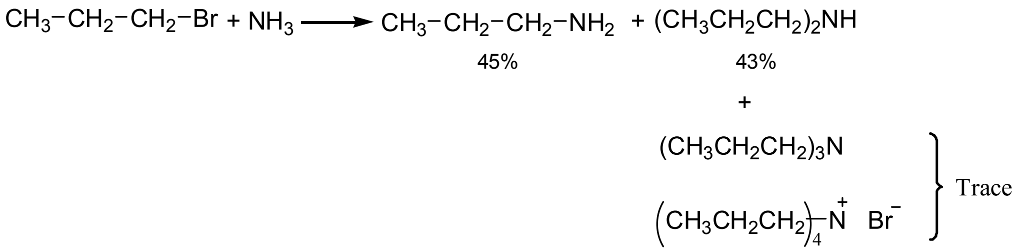
Tetramethyl ammonium hydroxide



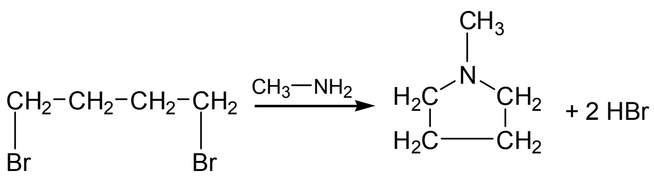
Trimethyl ammonium nitrate

تحضير الأمينات

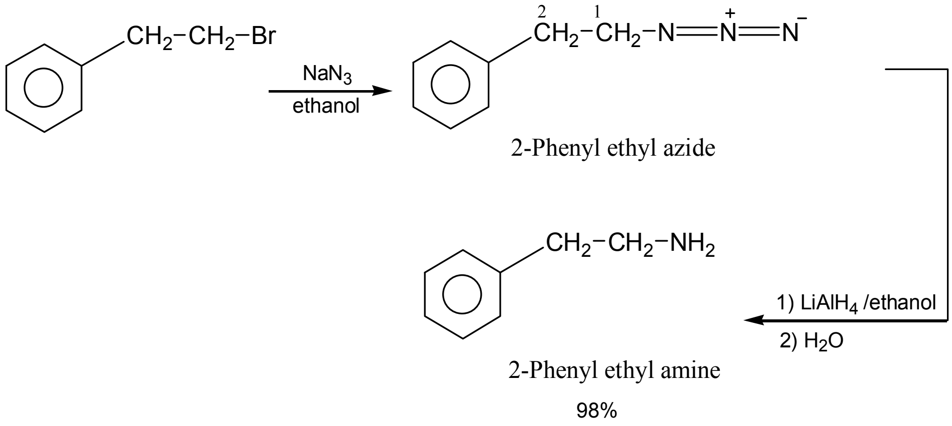
1 - تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا : عند تفاعل هاليد الألكيل مع الأمونيا ومعالجة الأملاح الناتجة بقاعدة تنتج أمينات ، ولكنها طريقة غير مجدية بسبب الألكلة المتعددة ويمكن استخدام وفرة من الأمونيا للحد من الألكلة المتعددة .



عند تفاعل dihaloalkane مع أمين أولي تنتج مركبات حلقية وخاصة التي تنتج عنها حلقات خماسية أو سداسية .

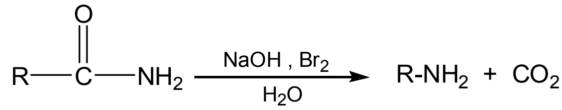


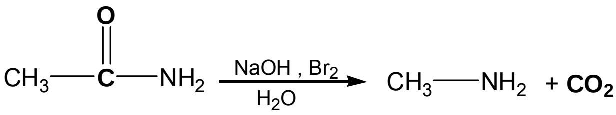
2 - التصنيع بالأزيد Azide synthesis : يستخدم N_3^- azide ion مع هاليد أولي أو ثانوي ثم يهدرج RN_3 alkylazide الناتج ، ويجب الحذر الشديد عند التعامل مع ألكيل أزيد لأنها مادة شديدة الانفجار .



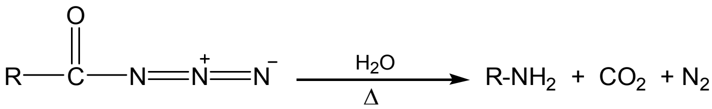
3 - إعادة ترتيب Hofmann and Curtius

Hofmann rearrangement :

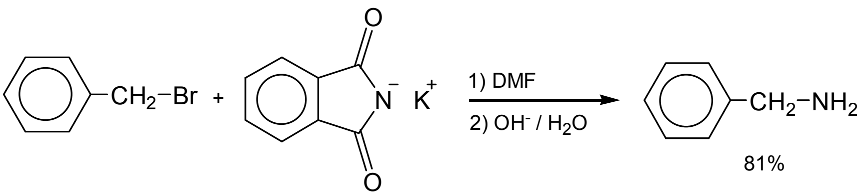




Curtius rearrangement :

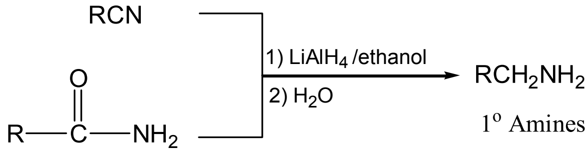


4 - الألكلة باستخدام الفثالميد Phthalimide alkylation : تعرف هذه الطريقة لتحضير الأمينات باسم Gabriel amine synthesis وتستخدم لتحضير الأمينات الأولية .



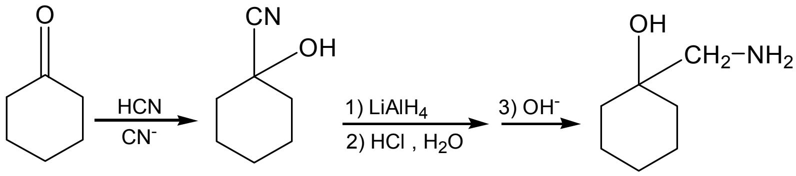
Potassium phthalimide

5 ـ اختزال النيتريلات والأميدات Reduction of Nitriles and Amides

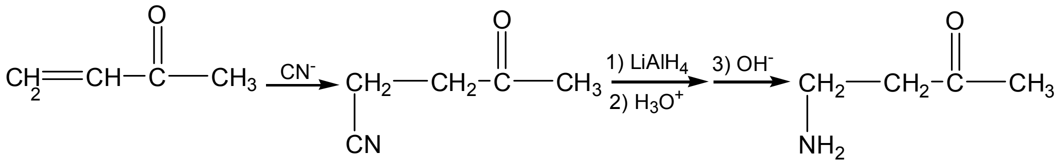


تستخدم النيتريلات لإضافة ذرة كربون واحدة حيث يمكن أن تنتج أمينات أولية مع LAH أو باتحادها مع الهيدروجين في وجود حفاز معدني .

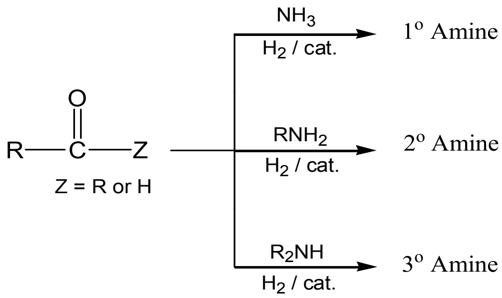
$$R-X \xrightarrow{CN^-} R-C\equiv N \xrightarrow{[H]} R-CH_2-NH_2$$

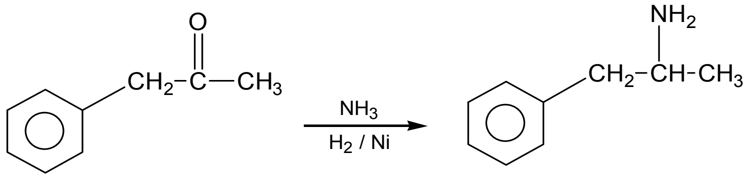


إضافة Michael : وهي عبارة عن إضافة السيانو إلى مركبات الكربونيل غير المشبعة من نوع α , β فينتج cyanohydrins الذي يمكن أن تختزل فيه مجموعة النيتريل باستخدام LAH فتتكون الأمينات التالية β-Hydroxy , α-Hydroxy amine كما يلي :-

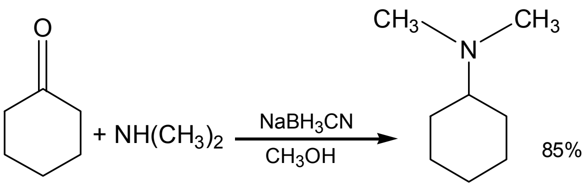


6 ـ **من الألدهيدات والكيتونات** : يتم ذلك عن طريق إضافة الأمونيا لمجموعة الكربونيل فتنتج مركبات تسمى Imines ثم يهدرج هذا الناتج فنحصل على الأمينات حيث يعرف هذا التفاعل بالأمينة الاختزالية Reductive amination كما يلي :-



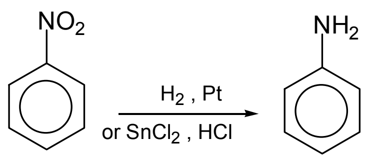


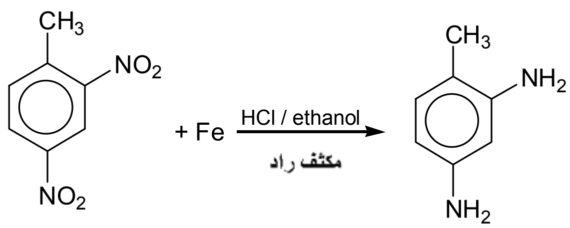
Phenyl-2-propanone Amphetamine



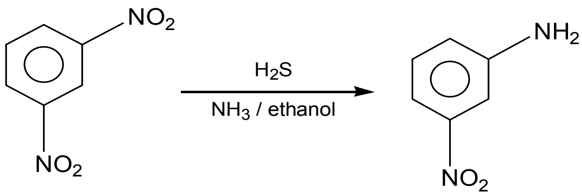
N,*N*-Dimethyl cyclohexane amine

7 - اختزال مركبات النيترو Reduction of Nitro compounds





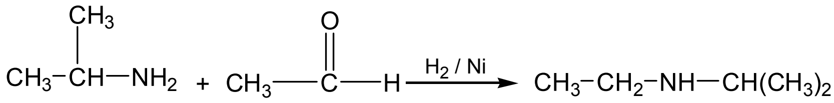
ويمكن التحكم في اختزال مجموعة نيترو واحدة فقط وذلك باستخدام كمية محدودة من كبريتيد الهيدروجين في محلول الأمونيا المائي أو الكحولي .



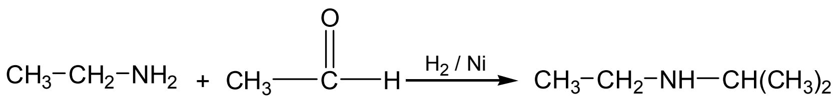
<u>1-7</u> **وضح كيف يمكن الحصول على الأمينات التالية من ألدهيد مناسب مرة ومن كيتون مرة أخرى ؟**

a) $CH_3-CH_2-NH-CH(CH_3)_2$, b) *N*-Methyl cyclopentyl amine

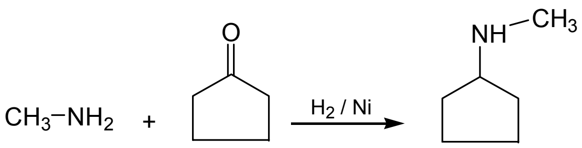
<u>a</u>) From aldehyde :



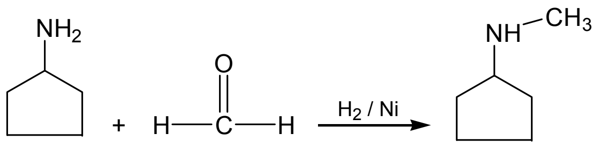
From ketone :



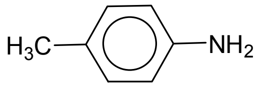
<u>b</u>) From ketone



From aldehyde



<u>2-7</u> **ما هي المركبات التي يمكن أن تستخدم لتحضير الأمينات التالية عن طريق إعادة ترتيب هوفمان وكيرتس ؟**

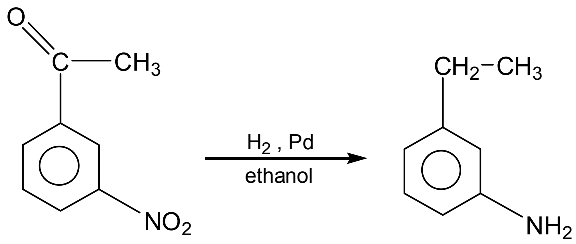
a) $(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ b) 

a) 4,4-Dimethyl pentanamide or 4,4-Dimethyl pentanoyl azide
b) p-Methyl benzamide or p-Methyl benzoyl azide

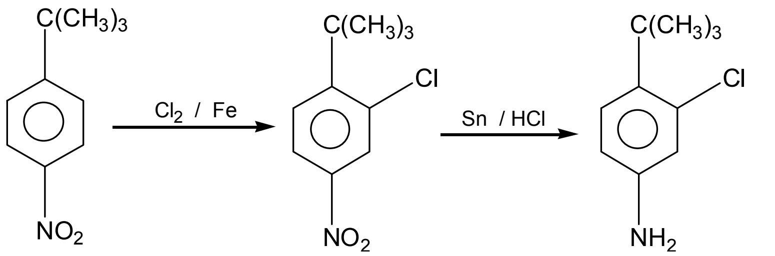
<u>3-7</u> **كيف تجري التحويلات الآتية ؟**

1) m-Nitro acetophenone □ m-Ethyl aniline
2) p-Nitro-tert-butyl benzene □ 3-Chloro-4-tert-butyl aniline
3)Benzyl chloride → (2-Phenyl ethyl) amine

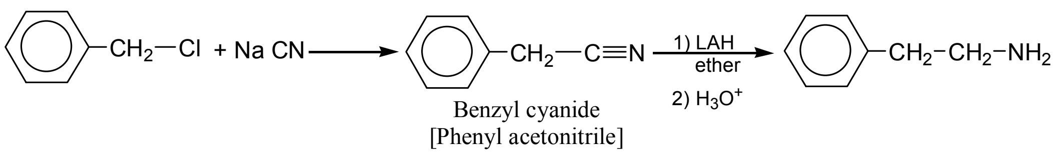
<u>1)</u>



<u>2)</u>



<u>3)</u>



الخواص الفيزيائية Physical properties

1 ـ درجة الغليان : للأمينات درجات غليان أعلى من درجات غليان الألكانات والإيثرات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب مقدرة الأمينات الأولية والثانوية على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها بالإضافة إلى قطبية جزيئاتها .

	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$CH_3-CH_2-N(CH_3)_2$	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$
boiling point :	77.8°C	56.3°C	37.5°C	27.8°C
dipole moment :	1.4 D	1.2-1.3 D	0.6 D	0 D

تناقص الربط الهيدروجيني والقطبية ⟶

	$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3CH_2)_2O$	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
boiling point :	56.3°C	37.5°C	36°C
dipole moment :	1.2-1.3 D	1.18 D	0 D

وللأمينات درجات غليان أقل من درجات غليان الكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي وذلك بسبب مقدرة الكحولات على تكوين روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الأمينات لأن الكحولات أكثر حمضية من الأمينات .

	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$
boiling point :	117.3°C	77.8°C
dipole moment :	1.63 D	1.40 D

2 ـ الذوبانية : تذوب الأمينات منخفضة الوزن الجزيئي بسهولة في الماء وتقل الذوبانية بزيادة الوزن الجزيئي .

الخواص الكيميائية Chemical properties

أولاً / القاعدية Basicity

إن زوج الإلكترونات غير الرابط على ذرة النيتروجين هو المتحكم في معظم الخواص الكيميائية للأمينات لأنه يعمل كقاعدة ونيوكلوفيل ، وتعتبر قاعدية الأمينات أعلى بكثير من قاعدية الكحولات والإيثرات والماء ويستخدم ثابت تأين القاعدة كمقياس للقاعدية basicity constant K_b فعند ذوبان الأمين في الماء يحدث الاتزان التالي :-

$$R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[R\text{-}NH_3^+]\,[OH^-]}{[R\text{-}NH_2]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

كلما زادت قيمة K_b (قلت قيمة pK_b) زادت قابلية الارتباط بالبروتون وبالتالي تزيد القاعدية .

في حالة عدم معرفة قيم K_b أو pK_b يمكن استنتاجها من حمضية RNH_3^+ ammonium ion كما يلي :-

$$RNH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[R\text{-}NH_2]\,[H_3O^+]}{[R\text{-}NH_3^+]}$$

$$K_a.K_b = \left[\frac{[R\text{-}\cancel{NH_2}]\,[H_3O^+]}{[R\text{-}\cancel{NH_3^+}]}\right]\left[\frac{[R\cancel{NH_3^+}][OH^-]}{[R\cancel{NH_2}]}\right]$$

$$K_a.K_b = [H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 1x10^{-14}$$

$$pK_a + pK_b = 14 \quad , \quad \left\{ K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad , \quad K_b = \frac{K_w}{K_a} \right\}$$

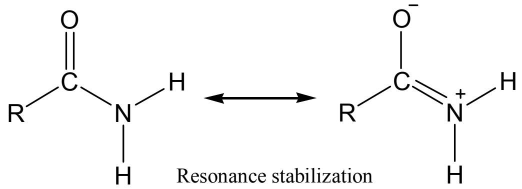
من المعادلات السابقة نستنتج أن :

i. عندما تكون قيمة K_a كبيرة تكون حمضية أيون الأمونيوم عالية .

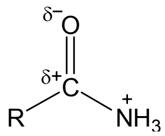
ii. عندما تكون قيمة K_a صغيرة (pK_a كبيرة) تكون القاعدية عالية .

تختلف قاعدية الأمينات باختلاف المجموعات المرتبطة بذرة النيتروجين فنجد أن الأمينات الأليفاتية أكثر قاعدية من الأمونيا والأمينات الأروماتية أقل قاعدية من الأمونيا والسبب في ذلك هو أن مجموعة الألكيل الدافعة للإلكترونات تعمل على زيادة تركيز الشحنة السالبة على ذرة النيتروجين فتزيد من قدرتها على الارتباط بالبروتون .

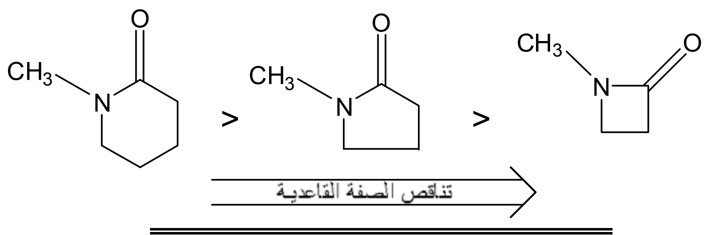
عند مقارنة قاعدية الأمينات مع قاعدية الأميدات نجد أن للأمينات قاعدية أعلى من قاعدية الأميدات وذلك بسبب توزيع الشحنة السالبة الناتج عن الرنين في جزئ الأميد .



وعند ارتباط الأميد بالبروتون لا يصبح للجزئ استقرار رنيني وبالتالي يكون أقل استقراراً بسبب عدم توزيع الشحنة الموجبة .



في اللاكتامات كلما صغر حجم الحلقة كلما قلت القاعدية وذلك بسبب تأثير يعرف بتأثير الإجهاد الداخلي Internal strain ويكتب مختصراً I-strain حيث يؤدي صغر حجم الحلقة إلى نقص الزوايا الداخلية الذي يسبب تناقص صفة s للذرات المكونة للحلقة وبالتالي تقل كهروسالبيتها .



أمـا بالنسبة لذرة كربـون مجموعـة الكربونيل فهي تحتوي على صفة s أعلى (صـ24ـ) وبالتـالي تكـون أقل كهروسالبية ولهذا فأن مجموعة الكربونيل في المركبات الحلقية الصغيرة تكون أقل قاعدية .

1 ـ قاعدية الأمينات الأليفاتية :-

أ- تكون قاعدية Methyl amines في الطور الغازي متزايدة بانتظام كما يلي :-

$$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$$

ب- تختلف قاعدية الأمينات في المحاليل المائية عن الطور الغازي حيث نجد أن للأمينات الثانوية قاعدية أعلى من الأمينات الأولية والتي بدورها تكون أعلى من قاعدية الأمونيا وذلك لأنها تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين .

ت- في المحاليل المائية تكون قاعدية ثلاثي ألكيل أمين أضعف أو مساوية للأمين الأولي وذلك لأنها لا تعتمد على الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين بل تعتمد على تأثير المحلول حيث تميل المجموعات البديلة لاحتلال أحجام أكبر بسبب دورانها العشوائي فتؤثر الإعاقة المجسامية التي تسببها على ثبات ناتج الإضافة بين الحمض والقاعدة وهذا التأثير يعرف بالإجهاد الأمامي Front strain ويكتب مختصراً F-strain

(قيم pK_a الموضحة أدناه هي للحمض المرافق)

$$\underset{2^o}{(CH_3)_2NH} > \underset{1^o}{CH_3NH_2} > \underset{3^o}{(CH_3)_3N}$$

PK_a	10.72	10.64	9.7

$$\underset{2^o}{(CH_3CH_2)_2NH} > \underset{1^o}{CH_3CH_2NH_2} \cong \underset{3^o}{(CH_3CH_2)_3N}$$

PK_a	10.98	10.75	10.76

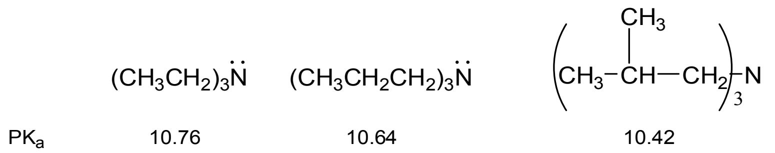
$$\underset{2^o}{(CH_3CH_2CH_2)_2NH} > \underset{1^o}{CH_3CH_2CH_2NH_2} > \underset{3^o}{(CH_3CH_2CH_2)_3N}$$

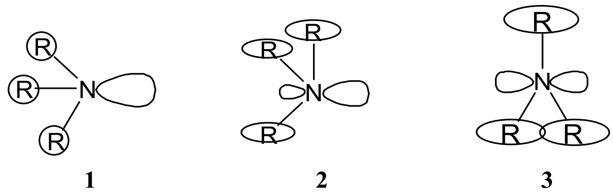
PK_a	10.98	10.67	10.64

$$\underset{2^o}{(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2NH} > \underset{1^o}{CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2} > \underset{3^o}{(CH_3CH_2CH_2CH_2)_3N}$$

PK_a	10.61	10.56	10.45

ث- تقل قاعدية الأمينات بزيادة حجم مجموعات الألكيل وذلك بسبب تأثير يعرف بتأثير الإجهاد الخلفي Back-strain و يكتب مختصراً B-strain فعندما تكون مجموعات الألكيل على ذرة النيتروجين كبيرة جداً في الحجم فأنها تعمل على اتساع زاوية الأمين مسببة بذلك زيادة استعمال صفة فلك s في هذه الروابط وزيادة صفة فلك p لزوج الإلكترونات غير الرابط .





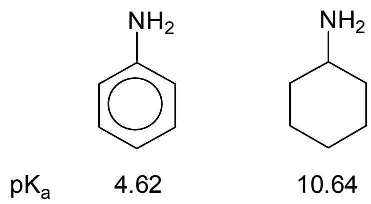
الإجهاد الخلفي في الأمينات ثلاثية الألكيل :-

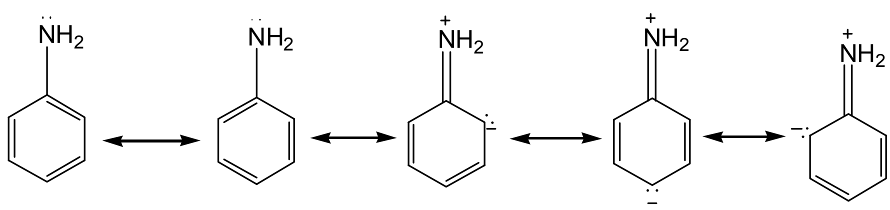
i. عندما تكون مجموعات الألكيل صغيرة الحجم لا يكون هناك إجهاد خلفي وتكون القاعدية عالية (شكل رقم **1**)

ii. (في الشكل رقم **2**) مجموعات ألكيل متوسطة الحجم وإجهاد خلفي متوسط .

iii. عندما تصل مجموعات الألكيل كبيرة الحجم إلى الحد الأعلى من الحجم تجعل ذرة النيتروجين تأخذ الوضع المستوي وتصبح ذات تهجين $p+sp^2$ وتسبب في ضعف القاعدية .

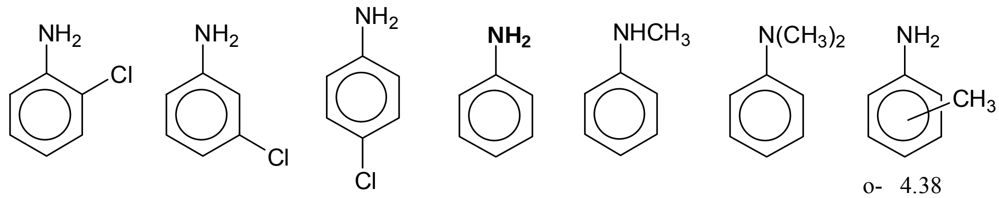
2 قاعدية الأمينات الأروماتية : إن قاعدية الأمينات الأروماتية أقل بكثير من قاعدية الأمينات الأليفاتية حيث يتضح ذلك من خلال مقارنة aniline مع cyclohexyl amine يسبب الرنين في جزئ Aniline إلى عدم تمركز زوج الإلكترونات على ذرة النيتروجين فتقل قدرة ارتباطه بالبروتون فتقل القاعدية .





تـزداد قاعديـة Aniline بوجـود المجموعـات الدافعـة للإلكترونـات وتقـل بوجـود المجموعـات الـساحبة للإلكترونات .

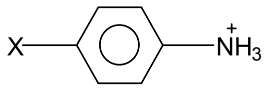
أمثلة



pK_a	2.62	3.32	3.81	4.62	4.85	5.06	o- 4.38 m- 4.67

قيم pK_a للحمض المرافق Conjugate-acid

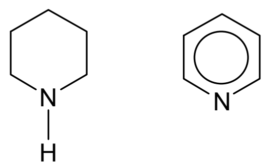
الجدول التالي يوضح بعض قيم pK_a لأيونات Anilinium

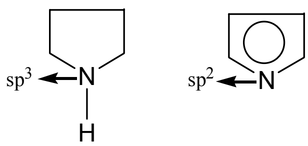


X	$-NH_2$	$-OCH_3$	$-CH_3$	-H	-Cl	-Br	-CN	$-NO_2$
pK_a	6.15	5.34	5.07	4.62	3.81	3.86	1.74	1.0

3 ـ قاعدية الأمينات الحلقية غير المتجانسة

تزداد كهروسالبية ذرة النيتروجين بزيادة صفة فلك s في التهجين وكلما زادت كهروسالبية ذرة النيتروجين كلما قلت فاعليتها وذلك بسبب المشاركة بزوج الإلكترونات غير الرابط وبالتالي تقل القاعدية .





pK_a 11.30 5.25 , pK_a 11.27 ≅ Zero

<u>4-7</u> **أي مركب في الأزواج التالية له قاعدية أعلى ؟**

1) $CH_3CH_2NH_2$, $CH_3CH_2CONH_2$

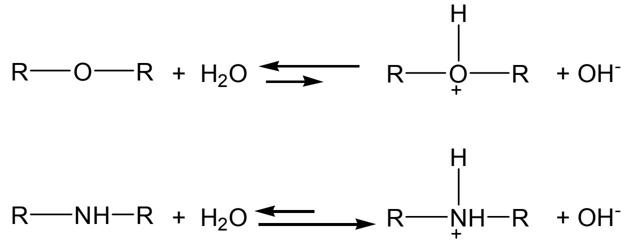
2) NaOH , CH_3NH_2

3) CH_3NHCH_3 , CH_3OCH_3

1) $CH_3CH_2NH_2$, 2) NaOH , 3) CH_3NHCH_3

7-5 كيف تفسر أن للأمينات قاعدية أعلى من الإيثرات رغم أن الكهروسالبية للأكسجين أعلى من النيتروجين ؟

يفسر ذلك على أساس الكاتيون الناتج حيث تتحمل ذرة النيتروجين الشحنة الموجبة أكثر من ذرة الأكسجين .



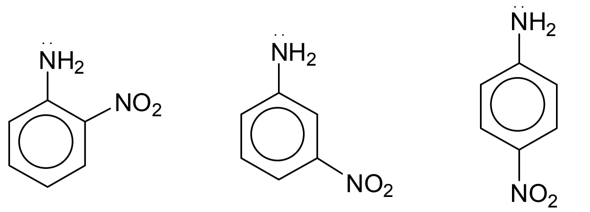
7-6 إذا كانت قيمة pK_a لأيون Benzyl ammonium هي 9.33 فكم تكون قيمة pk_b للمركب Benzyl amine ؟

$pK_a + pK_b = 14$ □ $pK_b = 14 - pK_a = 14 - 9.33 = 4.67$

7-7 أي من الجزيئين التاليين أعلى قاعدية ولماذا NH_3 , NF_3 ؟

NH_3 هو الجزئ الأعلى قاعدية لأن ذرة النيتروجين تحمل شحنة سالبة جزئياً ، أما ذرة النيتروجين في جزئ NF_3 على العكس من ذلك بسبب الكهروسالبية العالية لذرة الفلور .

7-8 كيف تفسر قاعدية متشكلات Nitroaniline من خلال قيم K_a التالية ؟



$K_a =$ 1.67 3.4×10^{-3} 0.10

متشكل ميتا > متشكل بارا > متشكل أورثو وذلك لعدم تأثير مجموعة النيترو في موقع ميتا على الأزواج الإلكترونية بسبب عدم وجود شحنة سالبة في الموقع ميتا (أنظر الرنين صـ288)

تفاعل تكوين الأملاح Salt formation : تتفاعل الأمينات مع الأحماض وتكون أملاح الأمونيوم الرباعية .

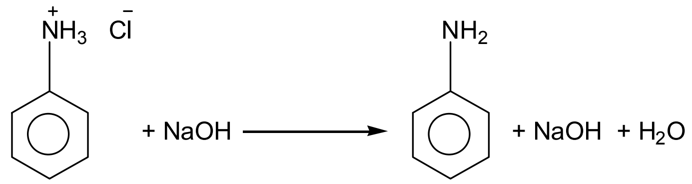
$$(C_2H_5)_3N + HI \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{+}{N}H \quad \overset{-}{I}$$

Triethyl ammonium iodide

$$CH_3NH_2 + CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3\overset{+}{N}H_3 \quad CH_3CO\overset{-}{O}$$

Methyl ammonium acetate

تتفاعل أملاح الأمونيوم الرباعية مع القواعد فتتحرر الأمينات من أملاحها لأنها أقل قاعدية .



Phenyl ammonium chloride　　　　Aniline

<u>**ملاحظة**</u>

- *جميع الأمينات التي لا تذوب في الماء تذوب في المحاليل المائية لـ H_2SO_4 , HI , HBr , HCl لأنها تكون أملاح أمونيوم تذوب في الماء .*
- *الأميدات التي لا تذوب في الماء لا تذوب في المحاليل المائية لهذه الأحماض لأنها قواعد ضعيفة مقارنة بالأمينات .*
- *عند معالجة ملح الأمونيوم الرباعي بأكسيد الفضة المائي Ag_2O مع التسخين يتكون أمين ثالثي وألكين كما يلي :-*

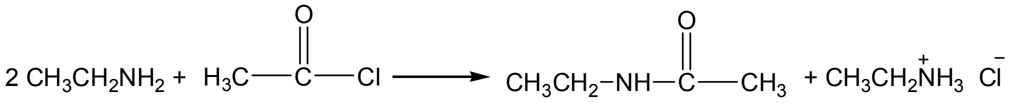
$$CH_3(CH_2)_5NH_2 \xrightarrow[\text{excess}]{CH_3I} CH_3(CH_2)_5\overset{+}{N}(CH_3)_3 \quad \overset{-}{I}$$

Hexyl trimethyl ammonium iodide

$$\xrightarrow[H_2O\ ,\ \Delta]{Ag_2O} N(CH_3)_3 + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$$

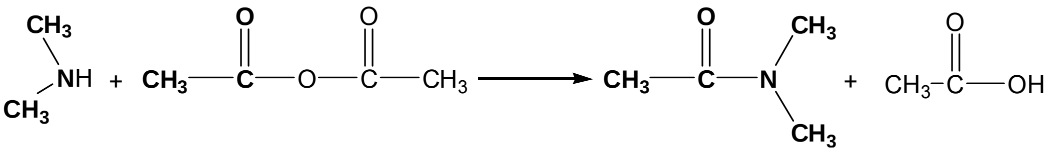
يكون ناتج الحذف الرئيسي في هذا التفاعل هو الألكين الأقل استبدالاً لأن الحذف من على الأهداف المشحونة يتبع قاعدة هوفمان (صـ97-)

التفاعل مع كلوريدات الأحماض : يتم فيه إحلال مجموعة Acyl محل هيدروجين الأمين (أسيلة الأمين) وهو تحضير للأميدات .

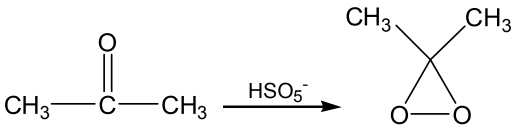


N-Ethyl acetamide

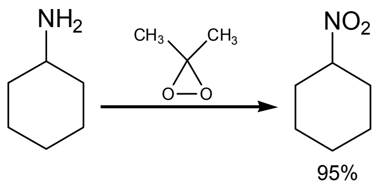
التفاعل مع الأنهيدريد : هو تفاعل لتحضير كل من الأميدات والأحماض الكربوكسيلية .

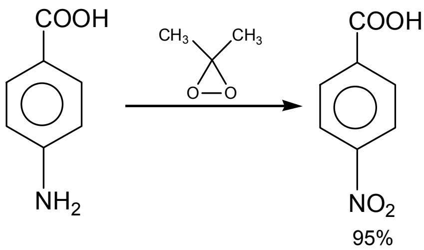


تفاعل الأكسدة : يستخدم المركب dimethyl dioxirane في أكسدة الأمينات والذي يحضر عن طريق أكسدة الأسيتون كما يلي :-

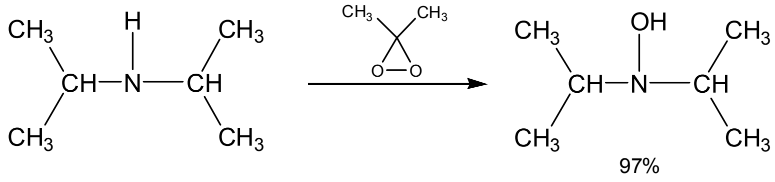


حيث يتفاعل مع الأمينات الأولية والأروماتية ويحولها إلى مجموعة نيترو .

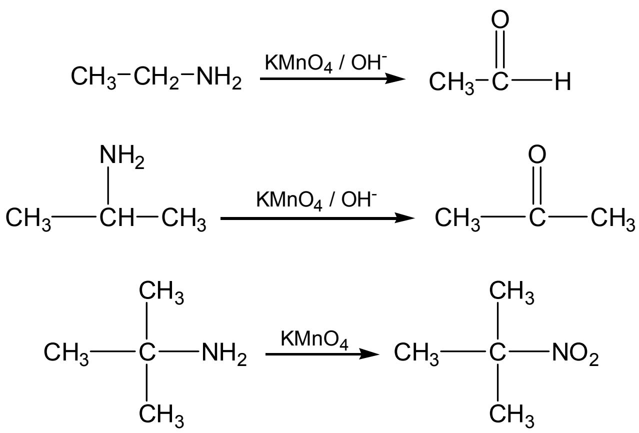




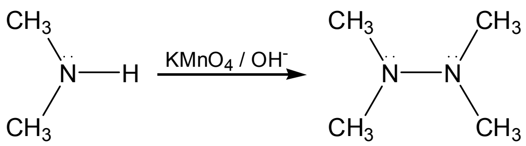
ويتفاعل مع الأمينات الثانوية ويحولها إلى مجموعة hydroxyl amine كما يلي :-



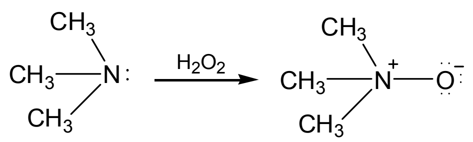
عند أكسدة الأمينات باستخدام برمنجنات البوتاسيوم فأن الأمينات الأولية تتأكسد إلى ألدهيدات أو كيتونات أوتتأكسد مجموعة الأمين إلى مجموعة نيترو وذلك على حسب المجموعة العضوية المرتبطة بمجموعة الأمين والتفاعلات التالية توضح ذلك :-



كما تتأكسد الأمينات الثانوية إلى tert-alkyl لمشتقات hydrazine بينما تتفاعل الأمينات الثالثية ببطء ويمكن تحويلها إلى amine oxides باستخدام H_2O_2 كما يتضح من المعادلات الآتية :-



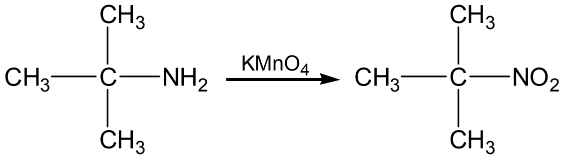
tetra-Methyl hydrazine

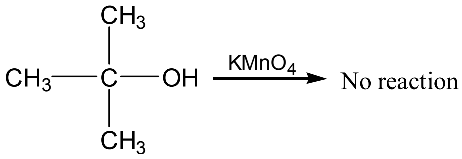


Trimethyl amine-*N*-oxide

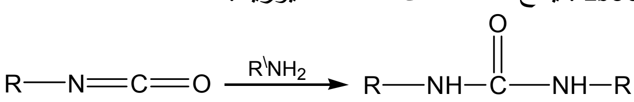
9-7 **كيف تميز بين المركبين التاليين بتفاعل كيميائي ؟**

tert-Butyl alcohol , tert-Butyl amine



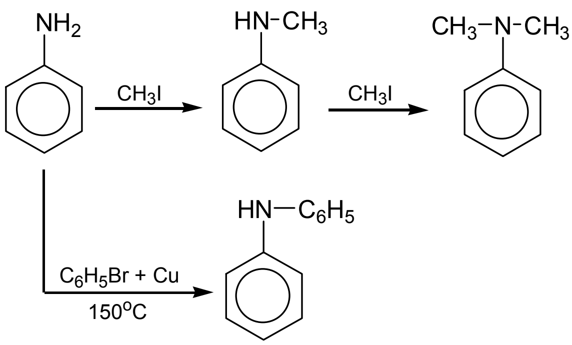


التفاعل مع Isocyanate : ينتج هذا التفاعل مشتقات اليوريا .

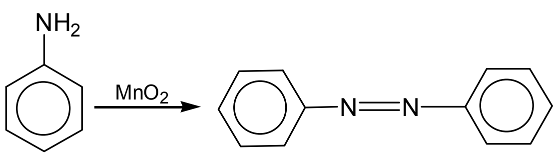


تفاعلات الأنيلين

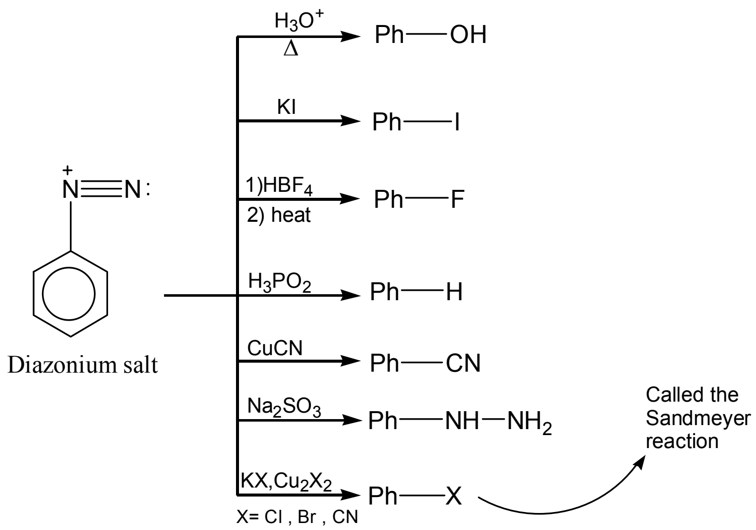
يتفاعل الأنيلين مع **هاليد الألكيل** وينتج أمينات ثانوية وثالثية كما يلي :-



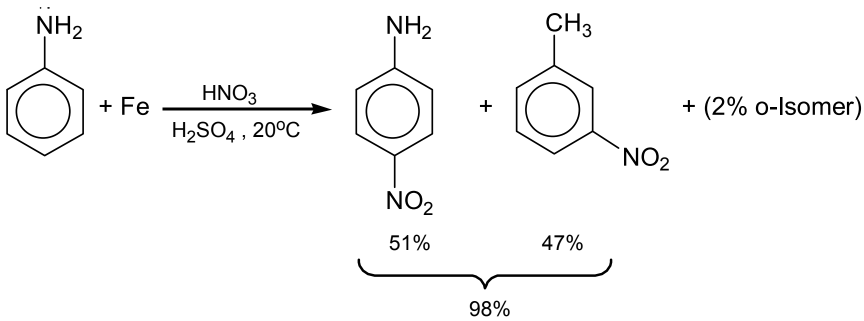
يتفاعل الأنيلين مع **ثاني أكسيد المنجنيز** MnO_2 ويتحول إلى Azobenzene كما يلي :-



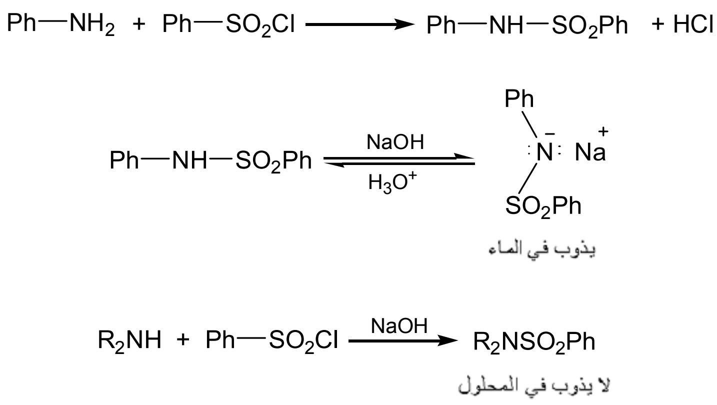
كما يتفاعل مع **الأنهيدريدات** وينتج أميدات التي يمكن تحويلها إلى أمينات عن طريق إماهتها في وسط قاعدي ومن التفاعلات الهامة للأنيلين هو تفاعل **تكوين الديازونيوم** Diazotization الذي يمكن أن تحول إلى عديد من المشتقات الأروماتية كما يلي :-



نيترة الأنيلين (تفاعل إحلال إلكتروفيلي) :عند استخدام حمض لويس قوي ومركز لنيترة الأنيلين فأن مجموعة الأمين يحدث لها عملية برتنة وبذلك يفقد النيتروجين زوج الإلكترونات غير الرابط ويتكون ملح الأمونيوم ($-NH_3^+$) فيصبح التوجيه (ص-138) كما يلي :-

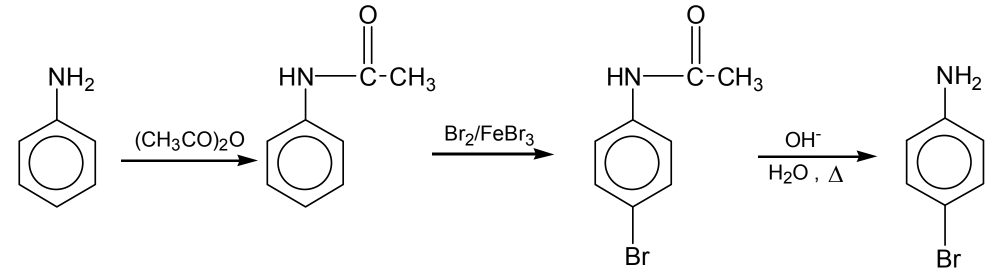


اختبار هينزبرغ Hinsberg's test : هو عبارة عن اختبار يستخدم للتمييز بين أنواع الأمينات حيث تتفاعل الأمينات الأولية والثانوية مع ($-SO_2Cl$) sulfonyl chloride ويتكون sulfonamides مستبدلة على النيتروجين وعند معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يذوب الأميد الأولي مكوناً ملح صوديوم أما الأميد الثانوي فلا يذوب ويتكون راسب في المحلول، بينما لا تتفاعل الأمينات الثالثية لعدم وجود ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة النيتروجين .

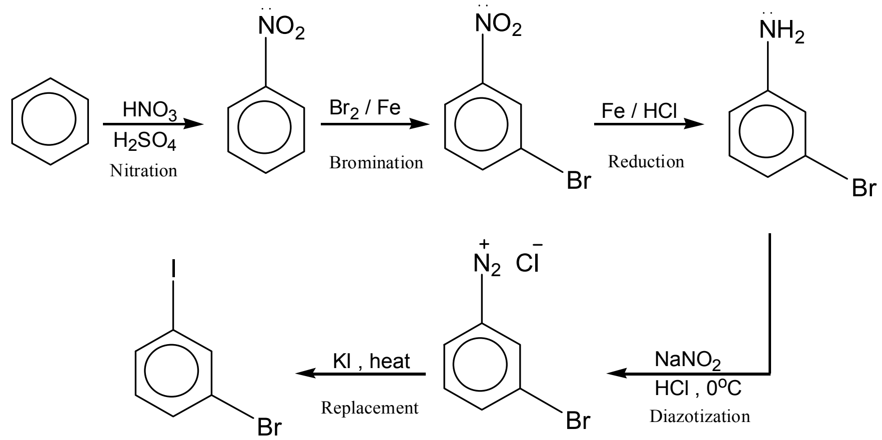


10-7 كيف تجري التحويلات الآتية ؟

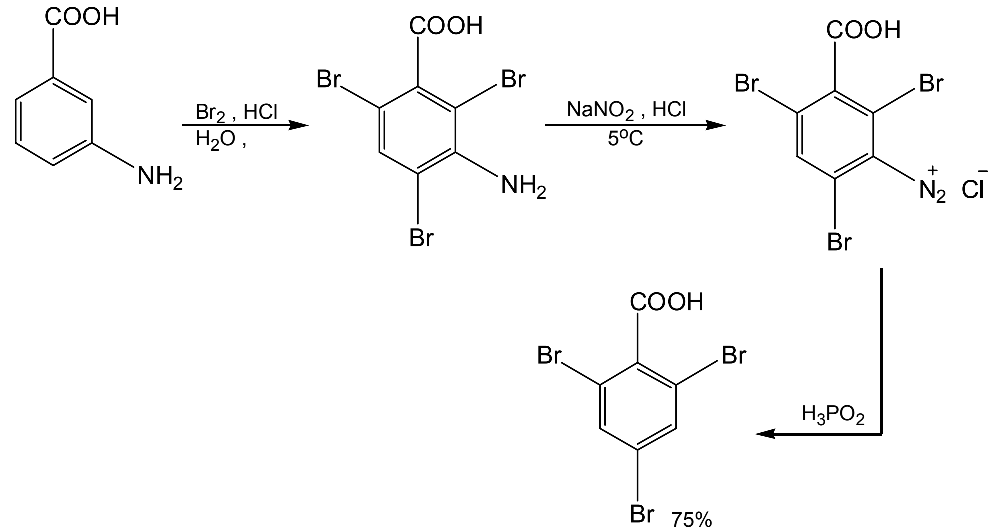
Aniline → p-Bromo aniline



Benzene → m-Bromo iodo benzene



m-Aminobenzoic acid → 2,4,6-Tribromo benzoic acid

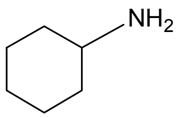
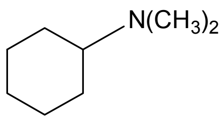
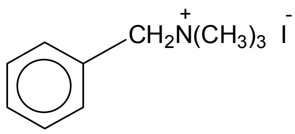
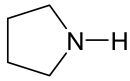


أسئلة

11-7 **ما هو التركيب البنائي للمركبات الآتية ؟**

a) Triethyl amine , b) Triallyl amine , c) *N*-Methyl aniline
d) N-Ethyl pyrrol , e) N-Isopropyl-N-methyl cyclohexyl amine
f) 4,4-Dimethyl cyclohexanamine
g) 1,5-Pentanedi amine
h) N-Ethyl-N\-methyl-1,3-propanediamine

12-7 **صنف مركبات النيتروجين التالية ؟**

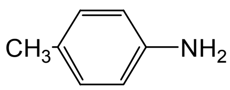
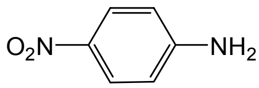
a) 
b) 
c) 
d) $[(CH_3)_2CH]_2NH$
e) 

13-7 **أي مركب في الأزواج التالية أعلى قاعدية ؟**

a) $CH_3CH_2NH_2$, $CH_3CH_2CONH_2$
b) NaOH , CH_3NH_2
c) CH_3NHCH_3 , CH_3OCH_3

14-7 **رتب المركبات التالية على حسب الزيادة في القاعدية ؟**

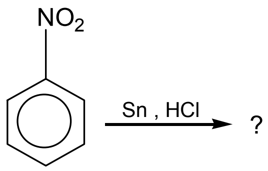
(i) NH_3 , (ii) $(CH_3)_3CNH_2$, (iii) $C_2H_5NH_2$, (iv) CH_3CONH_2

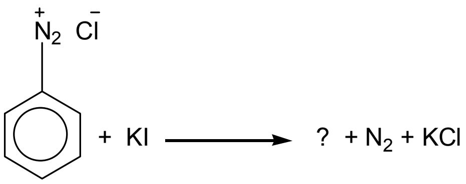
(v)  , (vi) 

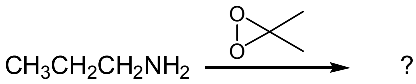
15-7 **كيف تجري التحويلات التالية ؟**

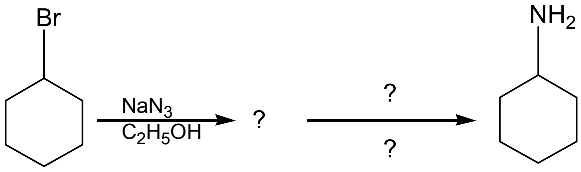
i) m-Nitro aniline → m-Nitrophenol
ii) Nitrobenzene → Benzene
iii) m-Aminobenzoic acid → 2,4,6-Tribromo benzoic acid
iv) 2-Methoxy aniline → 1-Bromo-2-methoxy benzene
v) p-Methyl aniline → Chloro toluene

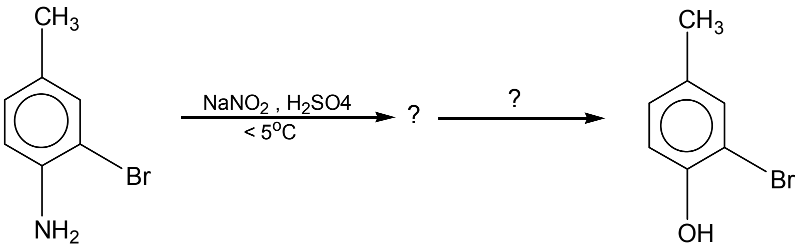
16-7 أكمل النواقص في المعادلات الآتية ؟

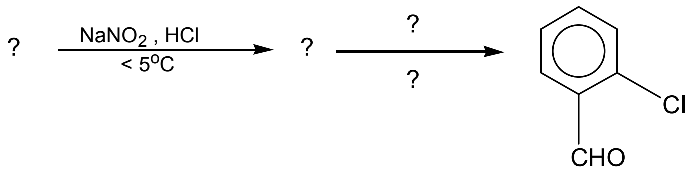
i) 

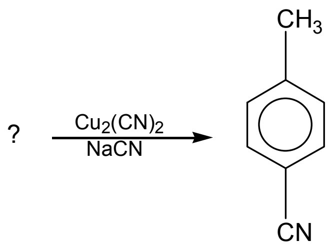
ii) 

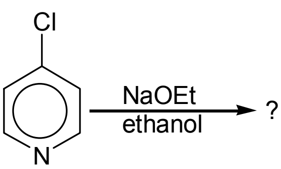
iii) 

iv) 

v) 

vi) 

vii) 

viii) 

References المراجع

الكيمياء العضوية الحديثة . د عادل جرار ، الطبعة الأولى (2002) / دار أويا للطباعة والنشر والتوزيع - طرابلس - الجماهيرية العظمى .

الكيمياء العامة . فريدريك لونجو . مترجم . منشورات الأردن . (1981) / مجمع اللغة العربي الأردني .

Organic Chemistry / G. Patrick . (Second edition) , 2004 , BIOS Scientific , UK .

Organic Chemistry / G. Marc Loudon . (Fourth edition) , 2002 , Oxford University Press , Inc . USA

Stereochemistry / David G. Morris , 2001, Royal Society of Chemistry , UK .

Organic Chemistry / Philip S. Bailey , Christina A. Bailey . (Sixth edition) , 2000, Prentice-Hall , Inc . New Jersey .

Organic Chemistry / Graham Solomons , Craig Fryhle . (Seventh edition) , 2000, John Wiley & Sons .

Organic Chemistry / Thomas N. Sorrell , 1999, University Science Books .

Foundations of Organic Chemistry / Michael Hornby , Josephine Peach , 1997, Oxford University Press , Inc . New York .

Textbook of Practical Organic Chemistry / Vogel's. (Fifth edition) , 1996, Longman , Edinburgh Gate , UK .

Organic Chemistry / John McMurry . (Fourth edition) , 1996, T I P , Inc .USA

Organic Chemistry / Morrison , Boyd . (Fifth edition) , 1987, Allyn and Bacon , Inc .

Introduction to Organic Chemistry / Douglas Applequist , Charles Depuy , Kennth L. Rinehart , (Third edition) ,1982 , John Wiley & Sons , Inc .

Organic Chemistry " A Short Course " / Harold Hart , Robert D. Schuetz . (Fifth edition) , 1978 , Houghton Mifflin Company . USA .

Organic Chemistry / Douglas C. Neckers , Michael P. Doyle , 1977 , John Wiley & Sons , Inc . USA .

Solution Manual /Douglas C. Neckers , Michael P. Doyle , Erich C, 1977 , John Wiley & Sons , Inc .

Fundamental Principal Lecturer in Organic Chemistry / I. Finar, Sixth edition ,1976, Longman , London .

Organic Chemistry / G. A. Taylor , 1975, Longman Group Limited , London .

Essential of Organic and Biochemistry / Donald J. Burton , Joseph I. Routh . 1974, W. B. Saunders Company . Toronto , Canada .

Inorganic Chemistry , Principles of Structure and Reactivity / James HuHeey , Ellen A. Keiter , Richard L. Keiter . (Fourth edition) , 1993, Harper Collins .

General Chemistry / James E. Brady . (Fifth edition) , 1990, John Wiley & Sons , Inc . Canada .

Chemical Principles / William L. Masterton , Emil J. Slowinski , Conrad L. Staitski . (fifth edition) , 1981, Holt-Saunders Japan , LTD .

General Chemistry / Luder , Zuffanti , Shepard , Vernon . (Third edition) , 1966, W. B. Saunders Company . London W. C. I

Biochemical Calculations / Irwin H. Segel . (Second Edition) , 1975